

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA



Departamento de Ingeniería Mecánica,  
Materiales y Fabricación

## **“Desarrollo, caracterización y estudio de nuevos polímeros reforzados por dispersión de nanofases y nanofluidos”**

Directores: José Sanes Molina  
María Dolores Bermúdez Olivares

Programa: Tecnologías Industriales

**Gonzalo Ojados Sánchez**

Cartagena, 2019



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

Campus  
de Excelencia  
Internacional



*DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y  
ESTUDIO DE NUEVOS POLÍMEROS  
REFORZADOS POR DISPERSIÓN DE  
NANOFASES Y NANOFUIDOS*

*Doctorado en Tecnologías Industriales*

*Autor: Gonzalo Ojados Sánchez*

*Directores: José Sanes Molina*

*María Dolores Bermúdez Olivares*

Cartagena (2019)



**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE  
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D. José Sanes Molina y D<sup>a</sup>. María Dolores Bermúdez Olivares, Directores de la Tesis doctoral DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE NUEVOS POLÍMEROS REFORZADOS POR DISPERSIÓN DE NANOFASES Y NANOFLUÍDOS

**INFORMA:**

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D. Gonzalo Ojados Sánchez, dentro del Programa de Doctorado Tecnologías Industriales, dando mi conformidad para que sea presentada ante el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 18 de Febrero de 2019

Fdo.: José Sanes Molina

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo.: María Dolores Bermúdez Olivares

**COMITÉ DE DIRECCIÓN ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**

**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL**  
**POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D. JUAN SUARDIAZ MURO, Presidente de la Comisión Académica del Programa TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES.

**INFORMA:**

Que la Tesis Doctoral titulada, DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE NUEVOS POLÍMEROS REFORZADOS POR DISPERSIÓN DE NANOFASES Y NANOFLUIDOS, ha sido realizada, dentro del mencionado Programa de Doctorado, por D. GONZALO OJADOS SÁNCHEZ, bajo la dirección y supervisión del Dr. JOSÉ SANES MOLINA y de la Dra. MARÍA DOLORES BERMÚDEZ OLIVARES.

En reunión de la Comisión Académica, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director/a de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 20 de febrero de 2019

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA

JUAN|  
SUARDIAZ|  
MURO

Firmado  
digitalmente por  
JUAN|SUARDIAZ|  
MURO

Fdo: JUAN SUARDIAZ MURO

**COMITÉ DE DIRECCIÓN ESCUELA INTERNACIONAL DE  
DOCTORADO**



# Agradecimientos

Presentar una tesis doctoral constituye un motivo de auténtica y extraordinaria satisfacción, sentimiento generado en parte por el orgullo personal y el pundonor de haber realizado un esfuerzo muy importante para ofrecer conocimientos sobre temas relevantes en el vivir de la ciencia. Este esfuerzo sin embargo siempre se acompaña de un grupo humano que nos alienta y nos anima a la realización de nuestras investigaciones, inspirados en nuestra familia y guiados por nuestras referencias, principios o modelos. Esta tesis doctoral, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación por parte del autor y sus directores de tesis, no hubiese sido posible su finalización sin la contribución desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré, las cuales han sido un soporte fundamental en los momentos difíciles.

Gracias a mis padres, Agapito y Josefa, porque aunque ya no están entre nosotros, su ejemplo de honestidad, esfuerzo y sacrificio continuado durante toda mi infancia y juventud despertó en mí el estímulo necesario para la preparación y formación continua durante toda mi vida así como la determinación necesaria para la conclusión, exitosa o no, de todos los proyectos a los que me enfrentase a pesar de las dificultades que estos entrañaran.

Agradecer hoy y siempre a mi esposa e hijos su paciencia infinita, el ánimo, apoyo y alegría que me brindan, me dan la fortaleza necesaria para seguir adelante. A mi esposa Toñi por ser la persona que ha compartido el mayor tiempo a mi lado, porque en su compañía las cosas malas se convierten en buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe. Convivir con un doctorando no debe ser muy distinto a hacerlo con una persona que padece una inconfesable adicción. Te quita dinero, tiempo y cariño y además te habla en unos términos y de unas cosas que no entiendes ni llegas a comprender que puedan ser de interés para alguien. ¡Muchas gracias Toñi!.

Especialmente agradezco la inestimable orientación y colaboración recibida de profesionales consagrados como mis directores de tesis, la Dra. María Dolores Bermúdez Olivares y el Dr. José Sanes Molina, quienes con una exquisita humildad aceptaron ser interpelados por un neófito en la materia. De ellos he aprendido lo poco que sé sobre nanotecnología de polímeros.

A ellos quiero enfatizar mi agradecimiento, al Dr. José Sanes Molina, primero brillante profesor y magnífico investigador, excepcional compañero y por supuesto, aún mejor amigo. Gracias por su continuo ánimo y compañerismo incluso en las peores circunstancias, por su extraordinaria e incansable colaboración, paciencia y apoyo brindados desde siempre y sobre todo por esa gran amistad que me brindó y me brinda, por escucharme y aconsejarme siempre.

A la Dra. Maria Dolores Bermúdez por sus innumerables sugerencias y planteamientos para la búsqueda de alternativas y caminos conducentes a la mayor relevancia investigadora así como por su rigor, seriedad y excelencia científica, todo ello aderezado con una extraordinaria calidad humana.

También deseo expresar mi gratitud a la Universidad que me acoge, la Universidad Politécnica de Cartagena y en especial al Departamento de Ingeniería de Materiales y

Fabricación, por brindarme un marco y un contexto adecuado para coincidir con los extraordinarios profesionales que lo componen.

A los técnicos del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena, a Macarena López de la Universidad de Jaén y en especial a la Dra. Cristina Almansa, técnico de la unidad de Microscopía Electrónica de Transmisión del Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Alicante, por su ayuda en la obtención de resultados y responder a todas mis peticiones.

Al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO), a la Agencia Estatal de Investigación (AEI) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación de este trabajo gracias al proyecto de investigación MAT2017-85130-P, correspondiente al Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, con sus altos y bajos y que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde lo más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y, sobre todo, su cariño y amistad.

A todos ellos mis agradecimientos.

“ Este trabajo es resultado de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a los Grupos y Unidades de Excelencia Científica de la Región de Murcia, de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia (19877/GERM/15)”.



# Resumen

La presente tesis trata del desarrollo, caracterización y estudio de nuevos materiales compuestos de polimetilmetacrilato (PMMA) reforzados por dispersión de distintas nanofases basadas en óxido de grafeno. Como nanorrefuerzos se ha utilizado el óxido de grafeno puro (GO) y dos nuevas nanofases de carbono híbridas que se han obtenido mediante la modificación de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple (GO-NT) o con líquido iónico (GO-LI). Estas nanofases se han caracterizado antes de incorporarlas a la matriz de polimetilmetacrilato mediante mezcla mecánica y micro-extrusión.

Se ha realizado la calibración del sistema de alimentación de material, estableciendo la relación lineal que existe entre el caudal de alimentación al extrusor y la velocidad de giro del alimentador volumétrico, para polimetilmetacrilato. Se ha estudiado la procesabilidad del polímero puro para dos perfiles de temperatura distintos, determinando las ventanas de procesabilidad para distintas condiciones de proceso y se han identificado los valores mínimo y máximo de energía mecánica específica (SME) aplicados en la micro-extrusora de doble husillo corrotante utilizada.

Se ha empleado la técnica estadística del diseño de experimentos (DOE) para estudiar la influencia de las variables del proceso sobre las propiedades de los nanocomposites obtenidos. Se ha considerado un experimento factorial completo con cuatro factores (perfil de temperatura, SME, contenido de nanofase y tipo de nanofase) con dos niveles por factor para los tres primeros y tres niveles para el último, así como una réplica. El experimento considerado genera un total de cuarenta y ocho ejecuciones y es de máxima resolución.

Se han obtenido las distintas muestras del polímero puro y de los distintos nanocomposites con sus réplicas, según el listado de ejecuciones de forma aleatoria y se han determinado sus propiedades dinámico-mecánicas. Tras el análisis estadístico realizado se ha comprobado que la propiedad dinámico-mecánica más sensible, en la que se detecta mayor influencia es en el módulo de almacenamiento, pues es donde aparecen más factores e interacciones estadísticamente significativos. De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio dinámico-mecánico y en el análisis estadístico, se ha realizado la caracterización completa de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites preparados con el perfil de alta temperatura y para los dos valores seleccionados de SME (alta y baja).

La caracterización de los nuevos nanocomposites muestra la influencia de los nanotubos de carbono y del líquido iónico en la dispersión y morfología del óxido de grafeno en la matriz de polimetilmetacrilato. Tanto las nanofases añadidas como las condiciones de extrusión influyen en los máximos de difracción de los materiales extruidos. Aunque las propiedades térmicas de los nuevos nanocomposites son similares a las del polímero puro, las propiedades dinámico-mecánicas varían en función de las condiciones de procesado. Estas variables del proceso tienen mayor incidencia sobre la rigidez de los nanocomposites, especialmente en los preparados con las nanofases híbridas, que sobre el polímero puro.

# Abstract

This thesis deals on with the development, characterization and study of new polymethylmethacrylate (PMMA) nanocomposites reinforced with the dispersion of different graphene oxide based nanophases. Pure graphene oxide (GO) and other two new hybrid carbon nanophases obtained by modifying graphene oxide with multi-walled carbon nanotubes (GO-NT) or with ionic liquid (GO-LI) have been used as nanofillers. These nanophases have been characterized before being them incorporated into the polymethyl methacrylate matrix by mechanical mixing and micro-extrusion.

The calibration of the material feeding system has been carried out, establishing the linear relationship between the PMMA feed rate to the extruder versus the volumetric feeder rpms. The pure polymer processability behavior has been studied for two different temperature profiles in the extruder zones, determining the processability windows for different process conditions but also the extreme values of specific mechanical energy (SME) inputs (minimum and maximum) applied in the twin screw micro-extruder.

The design of experiments (DOE) statistical technique was used to study the influence of the process variables on the properties of the nanocomposites. A full factorial experiment design with four factors (temperature profile, SME, nanophase content and nanophase type) with two levels per factor for the first three factors and three levels for the last one, as well as one replicates have been considered. This experimental design  $2 \times 2 \times 2 \times 3$ , with full resolution, generates a total of forty-eight runs.

Pure polymer and different nanocomposites pellets with their replicates have been obtained, according to a list of runs randomly executed and their dynamic-mechanical properties have been determined. A statistical analysis has been done to verify the most sensitive dynamic-mechanical property for which the greatest influence has been detected, this is the storage modulus, since it is where more factors and statistically significant interactions appear.

According to the results obtained for the dynamic-mechanical study and bearing in mind the statistical analysis, a complete characterization of the pure PMMA samples and the different nanocomposites prepared both with the high temperature profile and the two selected SME values (high and low) has been carried out.

The characterization of the new nanocomposites shows the influence of carbon nanotubes and ionic liquid in the dispersion and morphology of graphene oxide in the polymethylmethacrylate matrix. It can be seen that added nanophases but also extrusion conditions influence the maximum value of diffraction of the extruded materials. All materials show similar thermal properties. Dynamic-mechanical properties, in particular storage modulus, show a more pronounced dependence on extrusion conditions for hybrid nanocomposites than for neat polymer.

# Abreviaturas y Símbolos

$\dot{\gamma}$	Gradiente de cizalla
$\delta$	Ángulo de desfase
$\eta^*$	Viscosidad compleja
$\mu$	Viscosidad
$\sigma$	Esfuerzo (tensión) de cizalla
ABS	Caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno
ANOVA	Análisis de varianza
CB	Negro de humo
CE	Electroforesis capilar
CG	Cromatografía de gases
CPNC	Nanocomposites poliméricos conductores
CVD	Deposición química en fase vapor
DDS	4-aminodifenilsulfona
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DMC	Cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio
DOE	Diseño de experimentos
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
$E'$	Módulo de almacenamiento
$E''$	Módulo de pérdida
EDX	Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
$G'$	Módulo elástico
$G''$	Módulo de pérdida
GNS	Nanoláminas de grafito
GNT	Nanoplaquetas de grafeno
GO	Óxido de grafeno
GO-LI	Nanofase híbrida de GO modificado con líquido iónico
GO-NT	Nanofase híbrida de GO modificado con nanotubos de carbono
HDPE	Polietileno de alta densidad
HiPCO	Conversión de alta presión de monóxido de carbono
HOPG	Grafito pirolítico altamente ordenado
HPLC	Cromatografía líquida de alta presión
L/D	Relación longitud/diámetro
LDPE	Polietileno lineal de baja densidad
LI	Líquido iónico
LIA	Líquido iónico aprótico
LIP	Líquido iónico prótico
MMT	Montmorillonita
NT	Nanotubos de carbono de pared simple
NTC	Nanotubos de carbono
NTCM	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NTm	Nanotubos de carbono de pared simple modificados con LI
OMIMBF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de 1-metil, 3-octilimidazolio
PA6	Poliamida 6

PANI	Polianilina
PBT	Poli(butilterftalato)
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEO	Poli(óxido de etileno)
PET	Poli(etilterftalato)
PI	Polimimida
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVA	Poli(acetato de vinilo)
PVDF	Floururo de polivinilideno
PVOH	Poli(alcohol vinílico)
Q	Caudal de alimentación
rGO	Óxido de grafeno reducido
RSM	Diseños de superficie de respuesta
RTIL	Líquidos iónicos a temperatura ambiente
S/N	Señal-ruido
SAN	Estireno acrilonitrilo
SBR	Caucho de estireno-butadieno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SiC	Carburo de silicio
SME	Energía mecánica específica
$\tan \delta$	Tangente de pérdida
Td	Temperatura de degradación
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tg1	Temperatura de transición vítrea calculada a partir del E'
Tg2	Temperatura de transición vítrea calculada a partir del E''
Tg3	Temperatura de transición vítrea calculada a partir de la $\tan \delta$
TGA	Análisis termogravimétrico
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
ZnO	Óxido de cinc

# Índice de Figuras

Figura 1.1. Área superficial de diferentes refuerzos utilizados en aplicaciones de ingeniería...	4
Figura 1.2. Nanoestructuras de carbono según su estado de hibridación .....	6
Figura 1.3. Morfología de los nanotubos de carbono.....	8
Figura 1.4. Esquema de la obtención de fulerenos 0D, nanotubos de carbono 1D o grafito 3D, a partir de grafeno 2D.....	10
Figura 1.5. Esquema de los métodos descendentes y ascendentes de síntesis de grafeno.....	11
Figura 1.6. Características de los métodos más comunes empleados en la producción de grafeno.....	13
Figura 1.7. Esquema de los distintos métodos de oxidación del grafito.....	14
Figura 1.8. Esquema del método Hummers .....	15
Figura 1.9. Esquema de la estructura química propuesta para el óxido de grafeno .....	16
Figura 1.10. Esquema del proceso de exfoliación y reducción del óxido de grafeno (GO) para obtener óxido de grafeno reducido (rGO) .....	16
Figura 1.11. Esquema de la estructura química propuesta para el óxido de grafeno reducido .....	17
Figura 1.12. Esquema del mecanismo propuesto por Stankovich.....	17
Figura 1.13. Estructura de los enlaces por puente de hidrógeno entre cationes y aniones en líquidos iónicos.....	20
Figura 1.14. Clasificación de los líquidos iónicos en función del catión que contienen.....	21
Figura 1.15. Escala de menor (rojo) a mayor (verde) biodegradabilidad de los líquidos iónicos.....	21
Figura 1.16. Ejemplo de nuevos líquidos iónicos próticos .....	22
Figura 1.17. Número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos con grafeno desde 2008.....	30
Figura 1.18. Número de publicaciones de nanocomposites poliméricos con grafeno y líquido iónico desde 2008.....	33
Figura 1.19. Esquema del método de mezcla en disolución.....	36
Figura 1.20. Esquema del método de mezcla en fase fundida .....	37
Figura 1.21. Esquema representativo de los tres estados posibles en los que se puede encontrar la nanofase en una matriz polimérica .....	39
Figura 1.22. Esquema de mezcla distributiva.....	41
Figura 1.23. Partícula sólida en un campo de tensiones cortantes: Rotación y carga cíclica.....	41
Figura 1.24. Esquema de mezcla dispersiva .....	42
Figura 1.25. Proceso de percolación eléctrica en nanocomposites.....	52
Figura 3.1. Estructura del PMMA .....	63
Figura 3.2. Estructura del GO utilizado .....	65
Figura 3.3. Espectro Raman del óxido de grafeno utilizado.....	65
Figura 3.4. Espectros Raman del grafito altamente ordenado, grafeno y óxido de grafeno.....	66
Figura 3.5. Micrografías TEM de los nanotubos de carbono utilizados.....	67
Figura 3.6. Espectro Raman de los nanotubos de carbono puros.....	68
Figura 3.7. Estructura química del líquido iónico [OMIM]BF <sub>4</sub> .....	68

Figura 3.8. Análisis termogravimétrico en N <sub>2</sub> del líquido iónico [OMIM]BF <sub>4</sub> .....	69
Figura 3.9. Espectro infrarrojo del líquido iónico [OMIM]BF <sub>4</sub> .....	69
Figura 3.10. Balanza de precisión Entris224i-1S, Sartorius .....	70
Figura 3.11. Homogeneizador ultrasónico Labsonic M .....	70
Figura 3.12. Molino RETSCH, modelo ZM 200 con detalle de las cuchillas .....	71
Figura 3.13. Estufa de vacío BINDER ATP VD 23 .....	72
Figura 3.14. Micro-extrusora TwinLab 10 mm .....	72
Figura 3.15. Configuración de doble husillo corrotante entrelazado .....	73
Figura 3.16. Esquema de alimentación tipo “ <i>starve fed</i> ” .....	74
Figura 3.17. Esquema de los distintos canales abiertos y cerrados en husillos .....	75
Figura 3.18. Panel de operación de la microextrusora .....	76
Figura 3.19. Registro de los parámetros clave de extrusión .....	77
Figura 3.20. Doble husillo corrotante y entrelazado .....	77
Figura 3.21. Disposición de los distintos elementos montados en los husillos .....	78
Figura 3.22. Variación del perfil de llenado con: a) Caudal de alimentación; b) Velocidad de rotación del husillo .....	79
Figura 3.23. a) Bañera de enfriamiento, b) Sistema de recirculación de agua termostatzado ..	80
Figura 3.24. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N .....	81
Figura 3.25. Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010 .....	82
Figura 3.26. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance .....	83
Figura 3.27. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet 5700 .....	83
Figura 3.28. Espectrofotómetro Raman confocal Renishaw in Via .....	84
Figura 3.29. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X K-Alpha, Thermo-Scientific .....	85
Figura 3.30. DSC 822e de Mettler Toledo con detalle del horno .....	86
Figura 3.31. TGA/DSC 1 HT de Mettler-Toledo .....	87
Figura 3.32. Analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments .....	88
Figura 3.33. Reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments .....	89
Figura 3.34. Procedimiento experimental .....	90
Figura 3.35. Rotor y tamiz utilizados para la molienda de la granza del polímero puro .....	91
Figura 3.36. Tolla con detalle del tornillo de alimentación de caudal a la extrusora .....	92
Figura 3.37. Proceso de calibración del caudal proporcionado por el <i>feeder</i> .....	92
Figura 3.38. Perfiles de temperaturas propuestos para la extrusión de PMMA puro y de sus nanocomposites .....	93
Figura 3.39. Gráfica tipo para la ventana de procesabilidad (Q= Caudal de alimentación) .....	94
Figura 3.40. Gráfica de un ensayo DMA y modos de cálculo de la T <sub>g</sub> .....	100
Figura 3.41. Modo de deformación en viga a tracción .....	100
Figura 3.42. Cálculo de la temperatura de transición vítrea .....	107
Figura 3.43. Esfuerzo y deformación para un elemento en cizalla simple .....	108
Figura 3.44. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento de fluidos .....	109
Figura 3.45. Esquema de la configuración del accesorio de platos paralelos .....	110
Figura 4.1. Micrografía TEM de óxido de grafeno (GO) .....	111
Figura 4.2. Micrografías TEM de la nanofase híbrida GO-NT .....	112



Figura 4.3. a) Micrografía TEM de la nanofase híbrida GO-LI. b) Magnificación de a) .....	112
Figura 4.4. Espectro EDX de la nanofase híbrida GO-LI .....	113
Figura 4.5. Micrografías TEM de la nanofase pura GO y de la híbrida GO-LI.....	113
Figura 4.6. Difractogramas XRD de GO, GO-LI y GO-NT .....	114
Figura 4.7. Difractograma de los nanotubos de carbono puros .....	115
Figura 4.8. Espectros FTIR de las nanofases utilizadas: a) GO; b) GO-NT; c) GO-LI.....	115
Figura 4.9. Espectro infrarrojo del líquido iónico OMIMBF <sub>4</sub> .....	116
Figura 4.10. Espectros Raman de las nanofases utilizadas y de los nanotubos de carbono puros.....	117
Figura 4.11. Espectros Raman de las nanofases utilizadas y de los nanotubos de carbono y líquido iónico puros.....	118
Figura 4.12. Deconvolución de la región C1s de: a) GO; b) GO-NT y c) GO-LI .....	119
Figura 4.13. Espectros XPS de las nanofases utilizadas .....	120
Figura 4.14. Termogramas TGA de las nanofases utilizadas.....	121
Figura 4.15. Comparativa de las rectas de regresión de las diferentes muestras de PMMA .....	125
Figura 4.16. Ventana de procesabilidad del PMMA para el perfil de baja temperatura .....	127
Figura 4.17. Ventana de procesabilidad del PMMA para el perfil de alta temperatura .....	128
Figura 4.18. Valores de SME obtenidos para los distintos caudales de alimentación de PMMA en los dos perfiles de temperatura .....	129
Figura 4.19. Valores estimados de la velocidad del extrusor para obtener los valores mínimo y máximo de SME .....	130
Figura 4.20. Valores medios del módulo de almacenamiento de los distintos nanocomposites procesados a alta temperatura en función de la nanofase utilizada y del valor de SME.....	133
Figura 4.21. Micrografías SEM de PMMA procesado con el perfil de alta temperatura: a) Baja SME; b) Alta SME .....	134
Figura 4.22. Micrografías SEM de las superficies de fractura de PMMA+0,5%GO: a) Baja SME; b) Alta SME .....	135
Figura 4.23. Micrografías SEM de las superficies de fractura de PMMA+0,5%GO-NT: a) Baja SME; b) Alta SME .....	135
Figura 4.24. a) Micrografía SEM y b) Mapas elementales de C, O y F para PMMA+0,5%GO-LI procesado con baja SME.....	136
Figura 4.25. a) Micrografía SEM y b) Mapas elementales de C, O y F para PMMA+0,5%GO-LI procesado con alta SME.....	137
Figura 4.26. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+0,5%GO .....	138
Figura 4.27. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT.....	138
Figura 4.28. Micrografía TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-NT procesado a baja SME .....	139
Figura 4.29. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI.....	139
Figura 4.30. Micrografía TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-LI procesado a alta SME .....	140
Figura 4.31. Micrografías TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-LI procesado a baja SME .....	140
Figura 4.32. a y b) Micrografías TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-LI (alta SME); c) Espectro EDX .....	141

Figura 4.33. Difractogramas de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites preparados con alta y baja SME.....	142
Figura 4.34. Difractogramas de las nanofases utilizadas y de las muestras de PMMA y nanocomposites preparados con alta y baja SME.....	143
Figura 4.35. Espectros FTIR de los nanocomposites preparados con alta SME.....	143
Figura 4.36. Espectros FTIR de los nanocomposites preparados con baja SME.....	144
Figura 4.37. Espectros Raman de PMMA puro y de los nanocomposites preparados con alta y baja SME .....	145
Figura 4.38. Espectros Raman de las nanofases utilizadas y de las muestras de PMMA y nanocomposites preparados con alta y baja SME.....	146
Figura 4.39. DSC de las muestras de PMMA puro y nanocomposites obtenidos con: a) Alta y b) Baja SME .....	147
Figura 4.40. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura para las muestras de PMMA puro y nanocomposites preparados con: a) Alta y b) Baja SME.....	148
Figura 4.41. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME .....	150
Figura 4.42. Variación del módulo de pérdida con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME .....	151
Figura 4.43. Variación del factor de disipación ( $\tan \delta$ ) con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME.....	152
Figura 4.44. Variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) con la frecuencia angular en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME .....	153
Figura 4.45. Variación del módulo de pérdida ( $G''$ ) con la frecuencia angular en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME .....	153
Figura 4.46. Variación de la viscosidad compleja frente al gradiente de cizalla para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME .....	154
Figura 6.1. Análisis de la bibliografía empleada.....	185
Figura 6.2. Análisis temporal de la revisión bibliografía empleada.....	185
Figura 7.1. Gráficos de residuos del ANOVA para el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) .....	202
Figura 7.2. Gráficas de efectos principales para el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) .....	203
Figura 7.3. Gráficos de residuos del ANOVA para Tg1.....	205
Figura 7.4. Gráficas de efectos principales para Tg1 .....	206
Figura 7.5. Gráficos de residuos del ANOVA para el módulo de pérdida ( $E''$ ).....	207
Figura 7.6. Gráficos de residuos del ANOVA para Tg2.....	209
Figura 7.7. Gráficos de residuos del ANOVA para la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) .....	210
Figura 7.8. Gráficas de efectos principales para la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ).....	211

# Índice de Tablas

Tabla 1.1. Aplicaciones de los líquidos iónicos .....	23
Tabla 3.1. Propiedades del PMMA (CES 2010 Edupack) .....	64
Tabla 3.2. Composición de los nanotubos de carbono Iolitec 1204YL.....	67
Tabla 3.3. Características técnicas del molino RETSCH, modelo ZM 200.....	71
Tabla 3.4. Características técnicas de la micro-extrusora TwinLab 10 mm.....	76
Tabla 3.5. Tipos de elementos montados en cada uno de los husillos.....	78
Tabla 3.6. Características del DSC 822e de Mettler Toledo .....	86
Tabla 3.7. Características de la termobalanza.....	87
Tabla 3.8. Características técnicas DMA Q800 .....	88
Tabla 3.9. Factores seleccionados y valores de los niveles.....	97
Tabla 3.10. Identificación de las muestras preparadas.....	97
Tabla 3.11. Listado ejecuciones del DOE propuesto .....	97
Tabla 4.1. Influencia de los NT y del LI en las bandas Raman del GO .....	117
Tabla 4.2. Energías de ligadura C1s y porcentaje atómico relativo de varios grupos funcionales en las nanofases utilizadas .....	120
Tabla 4.3. Composición elemental de las nanofases utilizadas.....	121
Tabla 4.4. Resultados obtenidos en la calibración de la muestra 1 .....	122
Tabla 4.5. Resultados obtenidos en la calibración de la muestra 2.....	123
Tabla 4.6. Resultados obtenidos en la calibración de la muestra 3.....	124
Tabla 4.7. Resultados de la media de todas las muestras de PMMA.....	124
Tabla 4.8. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso para el perfil de baja temperatura (PMMA) .....	126
Tabla 4.9. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso para el perfil de alta temperatura PMMA.....	127
Tabla 4.10. Estimación de la velocidad del extrusor para ambos perfiles de temperatura en PMMA.....	130
Tabla 4.11. Valores de SME obtenidos en la extrusión de las muestras de PMMA puro.....	131
Tabla 4.12. Valores de SME obtenidos en la extrusión de los nanocomposites PMMA+0,5% GO .....	131
Tabla 4.13. Valores de SME obtenidos en la extrusión de los nanocomposites PMMA+0,5% GO-NT .....	132
Tabla 4.14. Valores de SME obtenidos en la extrusión de los nanocomposites PMMA+0,5% GO-LI .....	132
Tabla 4.15. Muestras seleccionadas para la caracterización de los nanocomposites.....	133
Tabla 4.16. Números de onda y relación de intensidades de los espectros Raman de PMMA puro y de los nanocomposites preparados con alta y baja SME .....	145
Tabla 4.17. Propiedades térmicas de las muestras de PMMA puro y sus nanocomposites.....	147
Tabla 4.18. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de polimetilmetacrilato puro y sus nanocomposites procesados con el perfil de alta temperatura.....	149
Tabla 7.1. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	189

Tabla 7.2. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	189
Tabla 7.3. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	190
Tabla 7.4. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	190
Tabla 7.5. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	191
Tabla 7.6. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	191
Tabla 7.7. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	192
Tabla 7.8. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	192
Tabla 7.9. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	193
Tabla 7.10. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	193
Tabla 7.11. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	193
Tabla 7.12. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	193
Tabla 7.13. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	194
Tabla 7.14. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	194
Tabla 7.15. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	194
Tabla 7.16. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	194
Tabla 7.17. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	195
Tabla 7.18. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	195
Tabla 7.19. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	195
Tabla 7.20. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	195
Tabla 7.21. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	196
Tabla 7.22. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	196
Tabla 7.23. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	196
Tabla 7.24. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	196

Tabla 7.25. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	197
Tabla 7.26. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME .....	197
Tabla 7.27. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	197
Tabla 7.28. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME .....	197
Tabla 7.29. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	198
Tabla 7.30. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME .....	198
Tabla 7.31. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	198
Tabla 7.32. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME .....	198
Tabla 7.33. Valores medios y coeficientes de variación (%) del módulo de almacenamiento (E') para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados .....	199
Tabla 7.34. Valores medios y coeficientes de variación (%) del módulo de pérdida (E'') para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados .....	199
Tabla 7.35. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la tangente de pérdida (tan $\delta$ ) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.....	199
Tabla 7.36. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la temperatura de transición vítrea determinada en el "Onset" de E' (Tg1) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.....	200
Tabla 7.37. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la temperatura de transición vítrea determinada en el máximo de E'' (Tg2) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.....	200
Tabla 7.38. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la temperatura de transición vítrea determinada en el máximo la tangente de pérdida (Tg3) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.....	200

# Índice

Agradecimientos.....	i
Resumen.....	iii
Abstract .....	iv
Abreviaturas y Símbolos .....	v
Índice de Figuras .....	vii
Índice de Tablas .....	xi
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Matrices poliméricas .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Nanocomposites poliméricos.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Nanoestructuras de carbono.....</b>	<b>6</b>
1.3.1. Nanotubos de carbono.....	6
1.3.1.1. Síntesis de nanotubos de carbono .....	7
1.3.1.2. Morfología de los nanotubos de carbono.....	7
1.3.1.3. Propiedades de los nanotubos de carbono.....	8
1.3.2. Grafeno y derivados como refuerzos de nanocomposites.....	9
1.3.2.1. Propiedades del grafeno .....	10
1.3.2.2. Síntesis del grafeno.....	11
1.3.2.3. Óxido de grafeno .....	14
1.3.2.4. Óxido de grafeno reducido.....	16
<b>1.4. Líquidos iónicos .....</b>	<b>18</b>
1.4.1. Propiedades .....	19
1.4.2. Estructura .....	20
1.4.3. Aplicaciones .....	22
<b>1.5. Nanofluidos .....</b>	<b>25</b>
1.5.1. Nanofluidos basados en grafeno.....	26
1.5.2. Nanofluidos iónicos basados en grafeno .....	27
1.5.3. Funcionalización del grafeno mediante líquidos iónicos.....	28
<b>1.6. Nanocomposites reforzados con grafeno .....</b>	<b>30</b>
1.6.1. Nanocomposites híbridos de grafeno .....	32
1.6.2. Nanocompuestos híbridos de grafeno/LI.....	33
<b>1.7. Métodos de preparación de nanocomposites .....</b>	<b>35</b>
1.7.1. Método de polimerización in-situ .....	35
1.7.2. Método de mezcla en disolución.....	36
1.7.3. Método de mezcla en fase fundida .....	37
<b>1.8. Procesado de nanocomposites mediante extrusión .....</b>	<b>38</b>
1.8.1. Mezcla distributiva y mezcla dispersiva.....	40
1.8.2. Estudio de las variables y optimización del proceso.....	42
1.8.3. Diseño de experimentos.....	45
1.8.4. Método de Taguchi y ANOVA.....	47

<b>1.9. Propiedades de los nanocomposites de grafeno</b>	49
1.9.1. Propiedades mecánicas	50
1.9.2. Propiedades eléctricas	51
1.9.3. Propiedades térmicas	55
1.9.3.1. Conductividad térmica	55
1.9.3.2. Estabilidad térmica	56
1.9.3.3. Temperatura de transición vítrea	56
1.9.4. Propiedades dinámico-mecánicas	57
1.9.5. Propiedades reológicas	58
<b>1.10. Antecedentes</b>	59
<b>2. Objetivos</b>	61
<b>3. Materiales, equipos y procedimiento experimental</b>	63
<b>3.1. Materiales</b>	63
3.1.1. Polimetilmetacrilato	63
3.1.1.1. Propiedades del polimetilmetacrilato	63
3.1.2. Óxido de grafeno	64
3.1.3. Nanotubos de carbono	66
3.1.4. Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio	68
<b>3.2. Equipos</b>	69
3.2.1. Equipos para preparación de muestras	70
3.2.1.1. Balanza de precisión	70
3.2.1.2. Ultrasonidos	70
3.2.1.3. Molino ultracentrífugo	71
3.2.1.4. Estufa de vacío	71
3.2.1.5. Cámara de acondicionamiento	72
3.2.1.6. Línea de micro-extrusión	72
3.2.1.6.1. Configuración del tornillo	77
3.2.1.6.2. Bañera de enfriamiento	79
3.2.2. Equipos para caracterización y análisis	80
3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	80
3.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	82
3.2.2.3. Difractómetro de rayos X	82
3.2.2.4. Espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR)	83
3.2.2.5. Espectrofotómetro Raman	84
3.2.2.6. Espectrofotómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS)	85
3.2.2.7. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)	85
3.2.2.8. Termobalanza (TGA)	86
3.2.2.9. Analizador dinámico-mecánico (DMA)	87
3.2.2.10. Reómetro	88

<b>3.3. Procedimiento experimental</b>	90
3.3.1. Preparación de las nanofases híbridas y de las distintas mezclas de polímero	90
3.3.1.1. Nanofase híbrida GO-NT	90
3.3.1.2. Nanofase híbrida GO-LI	90
3.3.1.3. Preparación de las mezclas de polímero	91
3.3.2. Procesabilidad del PMMA puro mediante microextrusión	91
3.3.2.1. Calibración del caudal de alimentación	91
3.3.2.2. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad	93
3.3.2.3. Cálculo de los valores de energía mecánica específica (SME)	95
3.3.2.4. Diseño de experimentos (DOE) aplicado	96
3.3.3. Extrusión de las muestras de polímero puras y de los distintos nanocomposites	98
3.3.4. Análisis dinámico-mecánico de las muestras extruidas	99
3.3.5. Análisis estadístico	101
3.3.6. Caracterización de las nanofases utilizadas y de las muestras extruidas seleccionadas	102
3.3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	102
3.3.6.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	102
3.3.6.3. Difracción de rayos X (DRX)	104
3.3.6.4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	104
3.3.6.5. Espectroscopía Raman	105
3.3.6.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	105
3.3.6.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	106
3.3.6.8. Análisis termogravimétrico (TGA)	107
3.3.6.9. Propiedades dinámico-mecánicas	108
3.3.6.10. Propiedades reológicas	108
<b>4. Discusión de resultados</b>	111
<b>4.1. Caracterización de las nanofases utilizadas</b>	111
4.1.1. Morfología	111
4.1.2. Difracción de rayos X	113
4.1.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	115
4.1.4. Espectroscopía Raman	116
4.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	119
4.1.6. Termogravimetría (TGA)	121
<b>4.2. Procesabilidad del polimetilmetacrilato</b>	122
4.2.1. Calibración del sistema de alimentación	122
4.2.2. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad	125
4.2.2.1. Perfil de baja temperatura	126
4.2.2.2. Perfil de alta temperatura	127
4.2.3. Estimación de los valores de energía mecánica específica mínima y máxima (SME)	129
<b>4.3. Extrusión de las muestras de PMMA y de sus distintos nanocomposites</b>	130



<b>4.4. Resultados de los ensayos DMA</b>	132
<b>4.5. Caracterización de los nanocomposites</b>	133
4.5.1. Análisis del estado de la dispersión por técnicas microscópicas	134
4.5.1.1. Microscopía electrónica de barrido	134
4.5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión	137
4.5.2. Difracción de rayos X	142
4.5.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	143
4.5.4. Espectroscopía Raman	144
4.5.5. Propiedades térmicas	147
4.5.6. Propiedades dinámico-mecánicas	148
4.5.7. Propiedades reológicas	152
<b>5. Conclusiones y futuras líneas de trabajo</b>	157
5.1. Conclusiones	157
5.2. Futuras líneas de trabajo	158
<b>6. Bibliografía</b>	159
6.1. Análisis de la bibliografía empleada	184
6.2. Producción científica derivada de la Tesis	186
<b>7. Anexo I</b>	189
7.1. Resultados de los ensayos dinámico-mecánicos	189
7.2. Análisis estadístico	201

## 1. Introducción

---

# 1. Introducción

La Ciencia de los Materiales sigue teniendo una gran importancia en nuestra calidad de vida gracias al desarrollo de nuevos materiales. Los principales hitos en el progreso de nuestra sociedad están íntimamente relacionados con los distintos materiales utilizados a lo largo de la historia: la edad de piedra, edad de bronce, edad de hierro, la edad del acero (revolución industrial) y la era del silicio (revolución de la electrónica y de las telecomunicaciones). Los materiales han tenido y tienen por tanto un fuerte impacto en nuestra vida cotidiana, ya que son fundamentales para mejorar nuestra calidad de vida.

El previsible desarrollo que los polímeros pueden conseguir en los próximos años está motivado por el amplio conocimiento que tenemos de ellos. Aunque el descubrimiento y la investigación en polímeros es reciente, en comparación con otros materiales, la ciencia de polímeros ha conseguido importantes logros en la síntesis de nuevos monómeros y polímeros, en la descripción de la cinética y termodinámica de la polimerización, en la determinación de la microestructura y cristalinidad, en la predicción de la composición química de polímeros y copolímeros, en el estudio de la relajación molecular y las transiciones térmicas, propiedades mecánicas, conducción eléctrica, interacciones polímero-polímero y polímero-carga y en el conocimiento de la viscoelasticidad y procesos de transformación de polímeros.

No obstante, la ciencia de polímeros tiene que resolver importantes retos, como son, el fenómeno de adhesión y el control de la química de superficies e interfases; la obtención de polímeros con arquitectura “ordenada” a escala nanométrica y determinar el efecto del confinamiento en las propiedades finales del polímero. Además, los polímeros tienen “un compromiso de sostenibilidad” con el medio ambiente y para ello hay que resolver un reto muy importante, como encontrar nuevas fuentes de obtención de los mismos, aparte del petróleo.

En la próxima década los materiales poliméricos tendrán grandes oportunidades tecnológicas en áreas como la Energía, Medio Ambiente y Transporte. Se desarrollarán nuevos polímeros para la fabricación de pantallas enrollables (electrónica flexible), polímeros nanoestructurados que en combinación con otros materiales se emplearán como nanosensores y materiales con respuesta a estímulos y nuevos nanocomposites de matriz polimérica para su empleo masivo en el transporte (aeronáutica, trenes y automoción), en sistemas de producción de energía (aerogeneradores) o en aplicaciones biomédicas [1-3].

Para lograr nuevos materiales con propiedades mejoradas es necesario conocer las relaciones que existen entre la disposición de sus átomos, iones o moléculas que lo constituyen y sus propiedades finales. Así, el concepto de combinar varios materiales es uno de los enfoques más exitoso para lograr nuevos materiales compuestos con la mayor eficiencia en propiedades y rentabilidad.

Un material compuesto es un material que consta de la unión de dos materiales de distinta naturaleza para conseguir propiedades combinadas, mejoradas o nuevas, respecto a la de los materiales originales. Uno de los materiales recibe el nombre de matriz (metal, cerámico o polímero), y el otro, el de refuerzo [4].

A este respecto, unos de los materiales más utilizados como matrices para obtener materiales compuestos son los polímeros, debido a sus propiedades intrínsecas [5, 6]: amplia disponibilidad e infinidad de estructuras poliméricas posibles; baja densidad, fáciles

de procesar y con bajo consumo energético; económicos; y lo más importante, amplio espectro de propiedades específicas: conductores y aislantes, transparentes y opacos, flexibles y rígidos, impermeables y permeables, e incluso pueden llegar a tener una resistencia comparable a la de los metales.

## **1.1. Matrices poliméricas**

Los polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas [7]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas.

Sin embargo, entre algunas de las principales limitaciones que presentan, cabe señalar su baja temperatura de servicio, alta inflamabilidad, baja resistencia a la deformación por fluencia, su escasa resistencia a la abrasión y al desgaste y su poca resistencia a la degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

Las matrices poliméricas pueden obtenerse con una composición ajustada y controlada, de manera que pueden exhibir un amplio espectro de propiedades fisicoquímicas para aplicaciones muy diferentes, incluyendo hidrofobicidad controlada, ionización, cristalinidad, transparencia, tenacidad, resistencia, densidad, conductividad y degradabilidad.

Los materiales poliméricos admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende a su comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales. Así encontramos los elastómeros, los polímeros termoestables y los termoplásticos.

Los elastómeros son polímeros que presentan una gran capacidad de deformación elástica, constituidos por largas cadenas ligeramente reticuladas. Se trata de polímeros amorfos que a temperatura ambiente se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea, hecho que permite esa alta capacidad elástica.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales rígidos, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales. Debido a su estructura altamente reticulada presentan elevados valores de resistencia mecánica, rigidez y fragilidad.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con pocos entrecruzamientos entre sí. Se ablandan sin descomposición, pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado

vítreo cuando se enfrían suficientemente. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces. Polímeros como el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA) y el policarbonato (PC), son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los polímeros termoestables son más resistentes a la tracción y al impacto, a los disolventes y a las temperaturas altas que los polímeros termoplásticos. Sin embargo, la necesidad de un proceso de curado para su preparación y la alta fragilidad que presentan junto con su baja resistencia al desgaste, son algunos de los inconvenientes en su utilización.

A pesar de los esfuerzos significativos que se han realizado en la síntesis de nuevos polímeros, las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas pueden considerarse insuficientes para ciertas aplicaciones donde se requieren materiales con un módulo de elasticidad y resistencia mecánica elevados. De hecho, el módulo de elasticidad de los polímeros amorfos lineales es normalmente de unos 1-3 GPa en su estado vítreo. Además, la resistencia mecánica de los materiales poliméricos se ve reducida en varios órdenes de magnitud cuando se calientan por encima de la temperatura de transición vítrea, la cual puede ser relativamente baja y cercana (o incluso inferior) a la temperatura ambiente.

Un enfoque efectivo para mejorar las propiedades mecánicas o eléctricas de los polímeros consiste en preparar materiales compuestos (*composites*), incorporando un segundo componente. Aunque inicialmente, se usaron cargas para reducir el coste de los productos obtenidos, con el tiempo estas cargas fueron esenciales para numerosas aplicaciones, particularmente para la mejora de las propiedades mecánicas.

Los polímeros "reforzados" constan de una matriz polimérica y un relleno inorgánico, relativamente rígido, que es el responsable de producir este cambio de propiedades. Como rellenos tradicionales se han utilizado talco, fibra de vidrio, fibra de carbono, negro de humo y partículas de carbonato de calcio, en la escala micrométrica.

Con la mayoría de los rellenos tradicionales de tamaño micrométrico, para producir solo una modesta mejora de las propiedades del polímero se necesitan altos contenidos de carga, lo que provoca problemas en el flujo de la masa fundida y en el procesado del material compuesto, debido a la alta viscosidad de los refuerzos. Además, la alta densidad de estos rellenos tradicionales produce materiales compuestos pesados y la falta de interacción entre la carga y la matriz polimérica conduce a una adhesión débil en la interfase, lo que provoca el fallo del material resultante.

Aunque se han utilizado una gran variedad de tamaños en los rellenos para reforzar las matrices poliméricas, Edwards [8] fue el primero en demostrar la relación que existe entre el tamaño del relleno y su efecto reforzante en el caucho, observando una mejora significativa cuando el tamaño de las partículas se situaban por debajo de los 100 nm.

Otros trabajos han demostrado que el nylon 6 requiere tres veces más contenido de fibras de vidrio que de plaquetas de montmorillonita (MMT) para duplicar su módulo de elasticidad [9]. Con estos nanorrefuerzos en el intervalo del 3-5% en peso se consigue el mismo efecto reforzante que con un 20-30% de refuerzos de tamaño microscópico.

Así, los nanocomposites poliméricos además de ser más ligeros que los materiales compuestos convencionales, al incorporar nanofases con elevada área superficial específica,

posibilita fuertes interacciones interfaciales con la matriz, incrementando de manera significativa las propiedades de estos materiales.

## 1.2. Nanocomposites poliméricos

Los nanocomposites poliméricos son materiales multifásicos compuesto de una matriz polimérica con nanopartículas o nanorrefuerzos de tamaño nanométrico (de 1-50 nm) [10], dispersas en una matriz polimérica. Las nanofases utilizadas en la preparación de estos nanocomposites [11], pueden ser unidimensionales (nanotubos y nanoalambres) [12, 13], bidimensionales (nanoclays [14] y grafeno [15]) o tridimensionales (nanopartículas esféricas [16] o cúbicas [17]), y generalmente difieren de las micropartículas normalmente usadas con anterioridad, debido a su mayor área superficial (Figura 1.1).

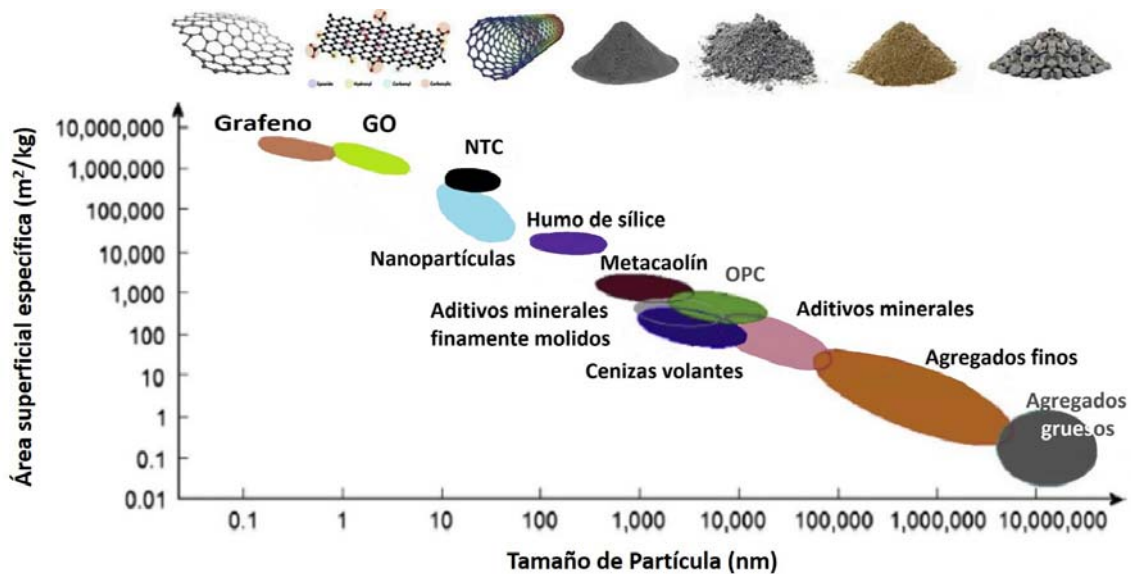


Figura 1.1. Área superficial de diferentes refuerzos utilizados en aplicaciones de ingeniería.

Los nanocomposites poliméricos han despertado un gran interés en el ámbito de la Ciencia de los Materiales, convirtiéndose en un área clave en nanociencia y nanotecnología que ofrece un potencial desarrollo de materiales avanzados en numerosas y diversas áreas de aplicación, como son la industria aeroespacial, biomédica y del automóvil [18-20]. Con la preparación de estos nanocomposites de matriz polimérica se consigue una considerable mejora en las características mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas con solo añadir una pequeña cantidad de estas nanofases a la matriz polimérica, debido fundamentalmente a la altísima área superficial específica que presentan estos nanorrefuerzos en comparación con los aditivos de escala macro o micrométrica.

En estos nanocomposites, la región que rodea la nanopartícula, denominada interfase, juega un papel muy importante, ya que las propiedades de esa región pueden ser completamente diferentes a las propiedades del material en bloque. Principalmente, esto sucede debido a que el movimiento de las cadenas de polímero en la región interfacial se ve dificultado o por el contrario favorecido, en función de las interacciones que se creen, produciendo un impacto significativo en la respuesta de la matriz polimérica. En la región interfacial las propiedades del material van a estar controladas por mecanismos de transferencia de carga entre la matriz y el nanorrefuerzo introducido [21]. En materiales que emplean nanorrefuerzos con elevadas relaciones de aspecto, el umbral de percolación al que se

observa un efecto significativo en las propiedades (conductividad térmica o eléctrica, viscosidad, etc.) puede llegar a ser muy bajo.

Además, las propiedades de los materiales son distintas al entrar en la escala nanométrica, debido a que al presentar una mayor área superficial, hace que el material químicamente sea más reactivo, lo que afectará a sus propiedades. Además, los efectos cuánticos, pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia en la nanoescala, afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. El incremento del área superficial y los efectos cuánticos puede producir cambios significativos en las propiedades, tales como reactividad, dureza y conductividad eléctrica.

Estos nanocompuestos poliméricos han evolucionado significativamente desde la bakelita, primera resina termoestable reforzada con nanoarcilla desarrollada por Baekland en 1909 [22]. Las nuevas nanofases empleadas para reforzar polímeros se han utilizado tan pronto como se ha desarrollado, despertando un especial interés a finales de los 80, los nanocomposites basados en arcilla de silicatos estratificados (*nanoclay*) [14], los nanocomposites basados en nanoestructuras de carbono, como los nanotubos de carbono a finales de los 90, que recientemente han evolucionado hacia los nanocomposites basados en grafeno [23-28].

El desarrollo específico de nanocomposites poliméricos basados en matrices convencionales y nanofases de carbono conductoras se ha convertido en una vía de gran interés para obtener nuevos materiales compuestos con nuevas propiedades estructurales y funcionales, superiores a las de los componentes puros y a los nanocomposites obtenidos previamente con otros refuerzos. El control del tamaño, la forma y la química superficial de estas nanofases basadas en carbono son esenciales en el desarrollo de nuevos materiales que puedan utilizarse para producir dispositivos, sensores y actuadores basados en la modulación de sus propiedades funcionales.

En la actualidad, entre los nanocomposites que emplean nanofases carbonosas, destacan los que contienen nanotubos de carbono, aunque el desarrollo de estos materiales se ha visto obstaculizado por los problemas que presentan en su dispersión en las matrices poliméricas y por su alto coste. Estudios detallados de estos nanocomposites han sido publicados en varios artículos de revisión [23, 27-32].

El descubrimiento del grafeno por Andre Geim y Konstantin Novoselov en 2004 y el posterior desarrollo de nuevos nanocomposites poliméricos basados en grafeno ha supuesto un verdadero impulso en las áreas de la nanociencia y la nanotecnología que estudian y desarrollan fenómenos y aplicaciones en la escala nanométrica. Las excepcionales propiedades que presenta el grafeno, están siendo exploradas para nuevas aplicaciones, lo que despierta un enorme interés académico e industrial [33-35].

Comparado con los nanotubos de carbono, además de poseer una alta relación de aspecto y una baja densidad, presenta unas extraordinarias propiedades mecánicas, eléctricas y electrónicas, lo que lo convierte en uno de los candidatos más adecuado para el desarrollo de nuevos materiales compuestos reforzados con grafeno para aplicaciones funcionales y estructurales.





nanotubos de carbono se presentó en el año 1991, cuando Iijima [47], publicó la observación directa mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de nanotubos de carbono de pared múltiple. Dos años después se descubrió experimentalmente la existencia de nanotubos de carbono de pared simple, por el propio Iijima y su grupo en los laboratorios de NEC y Bethune y colaboradores en el laboratorio Almaden de IBM [48, 49]. La importancia de estos trabajos radica en que suponen un punto de inflexión entre las predicciones teóricas elaboradas con anterioridad y la demostración experimental de su existencia.

### 1.3.1.1. Síntesis de nanotubos de carbono

En la actualidad los nanotubos de carbono se sintetizan mediante tres técnicas diferentes: descarga de arco eléctrico, ablación por láser y deposición por vapor químico.

La técnica de descarga de arco consiste en la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito, con un voltaje de 20–25 V y una intensidad de 50–120 A. El ánodo es impregnado con un polvo catalítico, como Fe, Ni, y Co y los nanotubos de carbono se recogen del cátodo. Este método produce fácilmente nanotubos muy rectos y casi perfectos.

En la técnica de ablación por láser se utiliza un pulso de láser para vaporizar un composite de grafito con un catalizador (aleación Co:Ni) en un horno a una temperatura de 1200 °C. Variaciones de este método, utilizando un composite de C/Co:Ni:FeS y la adición de H<sub>2</sub> en el gas inerte, puede originar nanotubos de diámetros superiores a 5 nm [50].

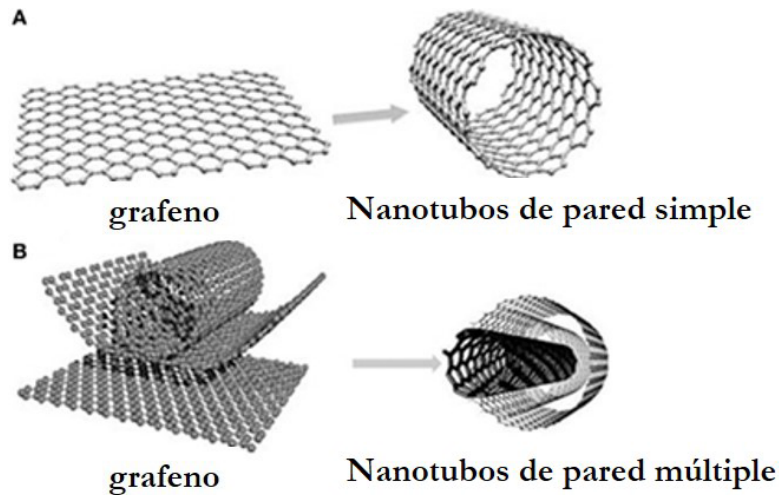
La deposición de vapor química (CVD) es un proceso en el cual moléculas gaseosas, denominadas precursores, se transforman en materiales sólidos en un sustrato en un rango de temperaturas entre 550 y 900 °C. En este proceso se depositan partículas catalíticas en un sustrato que descomponen el gas de hidrocarburo para formar carbono e hidrógeno, depositándose el primero en torno a las partículas catalíticas formando nanotubos de carbono. Como precursores, se utilizan diferentes hidrocarburos como metano, etileno, acetileno, benceno, tolueno y xileno. Cuando se usa monóxido de carbono a alta temperatura y presión se obtiene un crecimiento en fase gaseosa de nanotubos de carbono. Este método particular de CVD se denomina conversión de alta presión de monóxido de carbono (HiPCO), y da lugar a la producción de nanotubos de pared múltiple de muy alta pureza.

En aplicaciones donde la pureza obtenida mediante la técnica de CVD es insuficiente, se recurre a los métodos de purificación, basados la mayoría de ellos en la eliminación del catalizador con el uso de ácidos y un tratamiento térmico para eliminar especies carbonosas diferentes de los nanotubos [51-53].

### 1.3.1.2. Morfología de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden considerarse una capa de grafeno, es decir, una red bidimensional de carbonos unidos formando una estructura hexagonal o de panal de abeja, enrollada sobre sí misma formando una estructura tubular.

Según su morfología, los nanotubos pueden clasificarse en nanotubos de pared simple, cuando consta de una única estructura y nanotubos de pared múltiple, si está constituida por varios tubos anidados (Figura 1.3).



*Figura 1.3. Morfología de los nanotubos de carbono.*

Los nanotubos de pared simple suelen presentarse agrupados en haces de varias decenas, mientras que los nanotubos de pared múltiple según se producen, se observan enmarañados.

Todos los nanotubos presentan una serie de defectos que les confiere una estructura real diferente de la ideal. Entre los defectos observados se encuentran las pérdidas de las cabezas semiesféricas en los finales de los mismos, torsiones y flexiones, huecos en la estructura cristalina o dobleces y alteraciones en el diámetro.

#### **1.3.1.3. Propiedades de los nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono tienen un módulo elástico extremadamente alto en comparación con las fibras de carbono. Estudios teóricos iniciales sobre los de pared simple [54, 55] indican módulos de Young de hasta 5,5 TPa, si bien estudios posteriores sitúan el módulo en torno a 0,8 TPa, que depende del diámetro del nanotubo [56]. Estudios similares para los de pared múltiple indican una resistencia de 1–1,2 TPa [57].

En cuanto a los resultados experimentales, se han encontrado valores de módulo de 0,3 a 1,47 TPa para los de pared simple y de 0,3 a 1,8 TPa para los de pared múltiple. La gran variedad en los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas se deben a los distintos procesos de fabricación, a los defectos presentes en los nanotubos y a la dificultad para medir las propiedades mecánicas ya que siempre aparecen agrupados en haces tras su síntesis.

Los nanotubos de carbono también presentan alta capacidad de deformación elástica y plástica, lo que les convierte en excelentes candidatos como nanorrellenos de materiales poliméricos. La alta relación de aspecto que presentan mejora las propiedades mecánicas de los nanocomposites preparados con esta nanofase.

En cuanto a sus propiedades térmicas, estudios experimentales sobre nanotubos individuales, sitúan los valores de conductividad en torno a 3000 W/m K tanto para los de pared simple como los de pared múltiple. Sin embargo, la conductividad del material en bruto es del orden de  $10^0$ – $10^2$  W/m K, debido a que el dominio cristalino es muy pequeño,

y no se presenta una continuidad semejante a la de los metales conductores como cobre, plata, oro, etc., que presentan conductividades del orden de  $3 \cdot 10^2 \text{ W/m K}$ .

Además de la alta conductividad que presentan estos nanomateriales, los nanotubos de pared simple exhiben una importante estabilidad térmica. En este sentido su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la de que la de otras especies carbonosas como los fullerenos, grafito y el diamante [58]. Estudios en argón no muestran transformación térmica detectable a temperaturas inferiores a  $1000^\circ\text{C}$ , indicando la ausencia de ruptura por pirólisis o cambio de estructura molecular [59].

El enlace  $\pi$  de la estructura gráfica de los nanotubos, responsable de que el electrón implicado se mueva libremente por la estructura cristalina, proporciona a los nanotubos unas características electrónicas únicas [60], ya que presenta una conductividad eléctrica 1000 veces superior que la de los hilos de cobre.

En la última década, la nanoestructura de carbono que más interés ha despertado han sido los nanotubos de carbono. Esta nanoestructura se consideró la más prometedora debido a su baja densidad, su relación de aspecto extremadamente alta, su dimensión nanométrica, sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, una buena inercia química y unas excelentes propiedades eléctricas [61]. Sin embargo, el progreso en el desarrollo de estos nanocomposites poliméricos basados en nanotubos de carbono sigue siendo un desafío continuo con grandes retos aún por abordar. Entre los problemas críticos aún no resueltos cabe citar su dificultad para dispersarlos en agua, los altos niveles de impurezas que presentan, su excesiva agregación, su alto coste y las débiles interacciones que se consiguen con las matrices poliméricas.

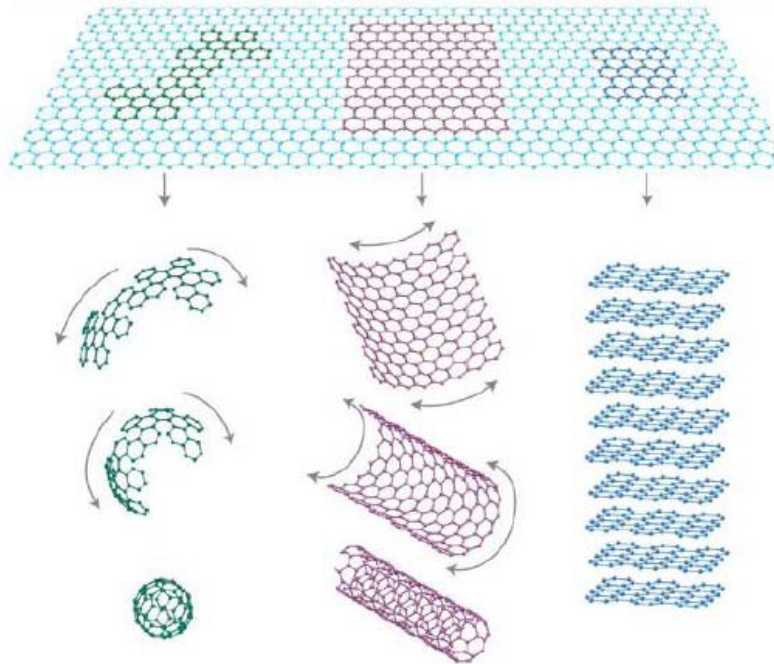
Debido a las limitaciones que presentan los nanotubos de carbono, recientemente han emergido nuevas nanofases basadas en grafeno para preparar nuevos nanocomposites poliméricos avanzados, debido a las nuevas oportunidades de su integración en matrices poliméricas.

### 1.3.2. Grafeno y derivados como refuerzos de nanocomposites

El grafeno es el más novedoso de los nanomateriales derivados del carbono. Está formado por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , dando lugar a una estructura hexagonal plana o de panal de abeja como comúnmente se define a la estructura del grafeno. Esta estructura 2D, de espesor monoatómico es la que determina su excelente relación superficie/volumen y sus interesantes propiedades para su empleo como refuerzos de polímeros.

Presenta un electrón deslocalizado que permanece sin hibridar, ocupando un orbital perpendicular al plano formado por los otros tres orbitales, encontrándose disponible para la formación de un enlace  $\pi$  con otros átomos.

El grafeno es un material puramente bidimensional que se puede considerar como la base de los materiales de carbono gráfico del que parte una gran variedad dimensional desde los fullerenos adimensionales hasta el grafito tridimensional. Como se puede observar en la Figura 1.4, a partir de un bloque de construcción fundamental se pueden obtener los distintos alótropos de carbono que presentan hibridación  $sp^2$ . Estos bloques se pueden envolver para obtener fullerenos 0D, enrollar para obtener nanotubos de carbono 1D o apilar para obtener grafito 3D.



*Figura 1.4. Esquema de la obtención de fulerenos 0D, nanotubos de carbono 1D o grafito 3D, a partir de grafeno 2D.*

Tras el descubrimiento del grafeno por Novoselov y Geim (Premio Nobel de Física 2010), el interés en su investigación ha aumentado de forma exponencial, habiendo numerosas revisiones sobre el tema [62-69]. La aplicación y desarrollo de futuros materiales híbridos dependen del conocimiento de los aspectos fundamentales de los materiales considerados 2D [70].

Pese a tratarse de un material joven, ha supuesto un fuerte impacto en multitud de sectores industriales, desde componentes electrónicos flexibles y transparentes hasta componentes informáticos de alto rendimiento. La integración del grafeno en nuevos materiales ya existentes puede generar una nueva dimensión para futuras tecnologías donde ya se está requiriendo materiales más rápidos, resistentes y delgados. Sin embargo, el reto reside en conseguir sintetizar este material con alta calidad, a gran escala y con un coste no muy elevado.

### **1.3.2.1. Propiedades del grafeno**

Como ya se ha comentado, el grafeno posee una combinación de propiedades única, como es una excelente conductividad eléctrica ( $6 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ ), una elevada movilidad electrónica a temperatura ambiente ( $250.000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ ), cien veces mayor que la del silicio [71], y una alta densidad de carga ( $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) [72], lo que le convierte en un atractivo componente para dispositivos electrónicos en la escala nanométrica [73].

Presenta excelentes propiedades mecánicas: un módulo de Young de aproximadamente 1TPa [74], una tensión de rotura de 125 GPa [75], una excelente conductividad térmica ( $5000 \text{ W/m K}$ ) [76] y una transmitancia óptica del 98% [77].

Otras propiedades fundamentales del grafeno a destacar son, su reducido espesor (0,34 nm), siendo este el nanoaditivo 2D más fino conocido hasta la fecha, una relación de aspecto extremadamente alta ( $>10^4$ ) y una elevada flexibilidad. Presenta un fuerte carácter hidrófobo, una elevada superficie específica, del orden de  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  [78] y es impermeable a los gases a pesar de tener un solo átomo de espesor [79]. Las láminas de grafeno tienen mayor relación de aspecto que los nanotubos de carbono debido a la inaccesibilidad de la superficie interior de los nanotubos a las moléculas de polímero.

Esta combinación tan extraordinaria de propiedades que presenta el grafeno hace que en la actualidad estas nanofases (grafeno y derivados) sean las más adecuadas para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y reológicas de las matrices poliméricas, mediante la obtención de nuevos materiales compuestos de altas prestaciones [80, 81].

### 1.3.2.2. Síntesis del grafeno

El grafeno fue aislado por primera vez por Geim y Novoselov en 2004 mediante la exfoliación micromecánica del grafito, utilizando el método de la "cinta adhesiva" [82]. Con esta técnica se exfolia repetidamente una muestra de grafito con cinta adhesiva y posteriormente se transfiere a un sustrato. Este método sigue siendo el más efectivo para producir láminas individuales de grafeno de máxima calidad, aunque su rendimiento es muy bajo.

Existen dos aproximaciones para su preparación, los conocidos como métodos descendentes y ascendentes [83, 84]. En la Figura 1.5, se muestra un esquema de estas estrategias:

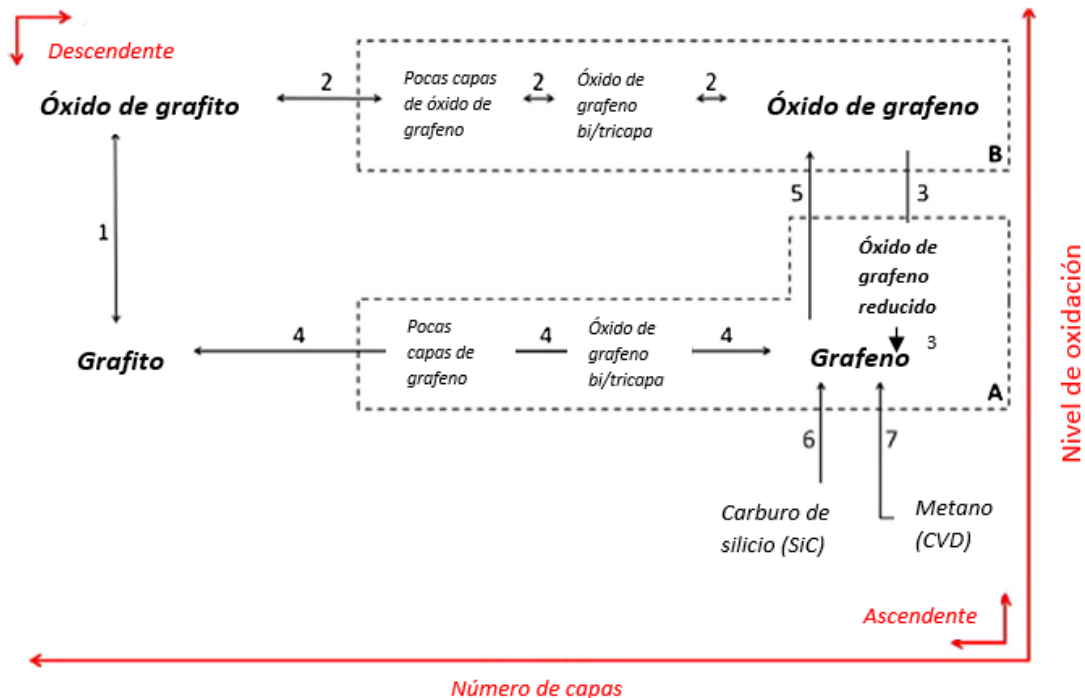


Figura 1.5. Esquema de los métodos descendentes y ascendentes de síntesis de grafeno.

Donde:

1. Oxidación del grafito en óxido de grafito.
2. Exfoliación paso a paso del óxido de grafito.
3. Reducción del óxido de grafeno.
4. Exfoliación mecánica del grafito para obtener grafeno.
5. Oxidación de las láminas de grafeno en óxido de grafeno.
6. Descomposición térmica de una oblea de SiC.
7. Crecimiento de los films de grafeno mediante deposición química en fase vapor.

Los métodos descendentes producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. En los métodos ascendentes, la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, gracias al autoensamblaje de dichos bloques para formar estructuras más complejas.

En general, los métodos descendentes implican la exfoliación del grafito como material de partida a través de la exfoliación mecánica (por ejemplo, cinta adhesiva), química (por ejemplo, exfoliación a base de solución, exfoliación/reducción de óxido de grafito) o procesos electroquímicos (oxidación/reducción y exfoliación), cuyo objetivo es debilitar las fuerzas de van der Waals entre las capas de grafeno. El método de apertura de nanotubos de carbono pertenecería a este grupo.

Por otro lado, los métodos ascendentes generan grafeno mediante el montaje de pequeños bloques de construcción moleculares en estructuras de grafeno de una o varias capas mediante catálisis (por ejemplo, deposición química en fase vapor), térmica (por ejemplo, descomposición de SiC) o mediante procesos químicos (síntesis orgánica).

A pesar del gran número de procesos descritos para la producción del grafeno, los más utilizados, son la deposición química en fase vapor (CVD) [85, 86], el método de descarga por arco [87, 88], el crecimiento epitaxial directo de una capa de grafeno sobre un sustrato aislante [89, 90], el método de apertura de nanotubos de carbono [91-93] y la reducción química del óxido de grafito [94-96].

Como queda claro, en los últimos años se han realizado números esfuerzos de investigación para la producción en masa de grafeno. Cada uno de estos métodos de producción confiere distintas características al material obtenido por lo que presenta diferentes posibilidades para su aplicación. Las ventajas y los inconvenientes de cada método han sido muy bien resumidas en un artículo de Raccichini et al. [97]. Los autores han evaluado los diferentes métodos de producción de grafeno considerando los aspectos más importantes del grafeno producido (calidad y pureza) y de cada método (escalabilidad, coste y rendimiento).

En el esquema que se presenta en la Figura 1.6, se muestran las características más importantes de los métodos más comunes empleados en la producción de grafeno en una escala de 0-3, donde (G) se refiere a la calidad del grafeno obtenido, (C) se refiere a los Costes de producción (un valor bajo se corresponde con altos costes de producción), (S) Escalabilidad del método, (P) Pureza del grafeno obtenido e (Y) Rendimiento del método.

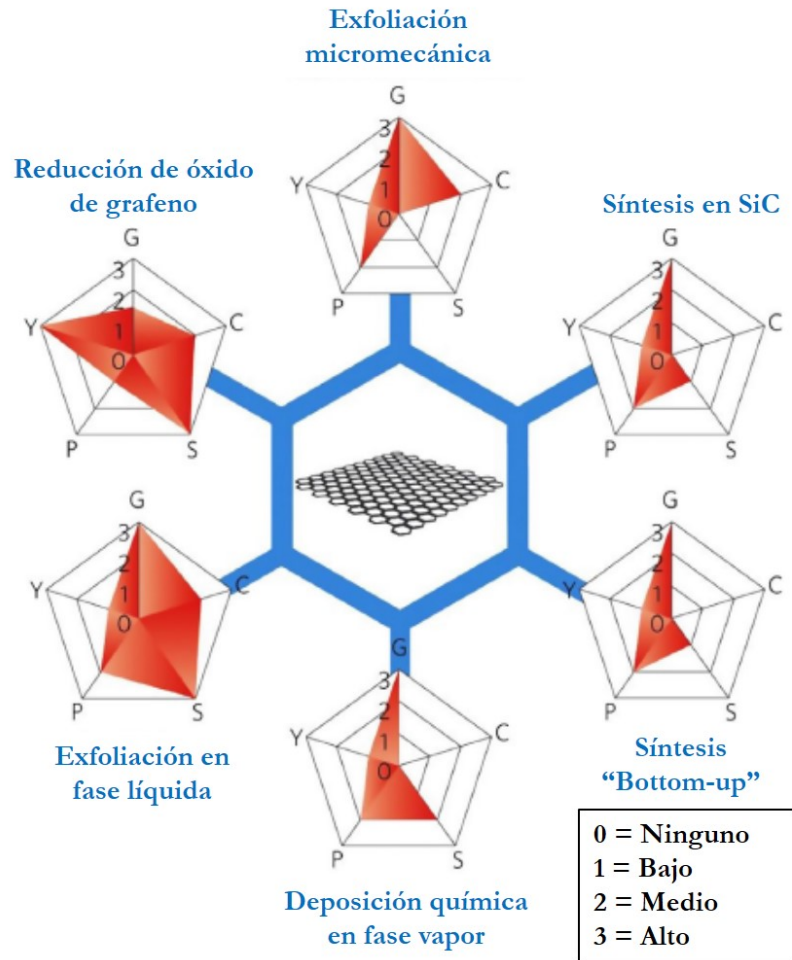


Figura 1.6. Características de los métodos más comunes empleados en la producción de grafeno.

Como se puede ver en el esquema, cada método presenta características diferentes, razón por la que la selección de un método concreto se realizará en función de la aplicación para la que se utilizará el grafeno.

Como se puede comprobar, aunque el método de reducción de óxido de grafeno que se usa ampliamente en la literatura muestra un alto rendimiento y posibilidades de escalabilidad, la calidad y pureza del grafeno producido es bastante baja. Sin embargo, con el método de exfoliación en fase líquida se pueden conseguir altas producciones de grafeno de alta calidad pero su rendimiento es bajo. Además, la mayoría de los disolventes utilizados son caros, corrosivos, presentan un alto punto de ebullición y normalmente son tóxicos.

Mediante la exfoliación micromecánica del grafito se obtiene un grafeno de altísima calidad para aplicaciones en electrónica, pero con un rendimiento extremadamente bajo. Los métodos de CVD y de crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustrato aislante, aunque permiten obtener grafeno de alta calidad, presentan una escalabilidad media-baja, son métodos muy costosos y producen grafeno de escasa pureza (grafitización parcial) [98].

Los métodos señalados son muy atractivos para sintetizar grafeno (muy hidrófobo) para su uso en investigación básica y aplicaciones electrónicas, pero evidentemente no son adecuados para obtener el grafeno que se emplea como nanorrefuerzo de matrices poliméricas. Para esta aplicación, además de que se requieren cantidades considerablemente



mayores de estas nanocargas, estas deben presentar mayor solubilidad en las matrices poliméricas, la mayoría de ellas de carácter hidrofílicas, por lo que es necesario modificar el grafeno para obtener óxido de grafeno.

El método más viable para la producción de grafeno para su aplicación en nanocomposites poliméricos se basa en la obtención de óxido de grafeno (GO) y su posterior reducción, aunque como posteriormente se verá, estas láminas individuales de óxido de grafeno reducido (rGO) presentan valores de conductividad eléctrica cuatro órdenes de magnitud por debajo del grafeno libre de defectos, por lo que estas nanofases de grafeno (GO y rGO) apenas tendrá interés para aplicaciones en electrónica. No obstante, debido a sus interesantes propiedades funcionales estas nanofases derivadas del grafeno son candidatos ideales para su utilización en diversas aplicaciones [99-104].

Para concluir hay que señalar que pese a los avances conseguidos en los métodos de síntesis de grafeno, la obtención de una sola lámina de grafeno de forma homogénea y de gran pureza sigue siendo un reto para la industria [105]. Tanto la industria como el mundo académico necesitan grafeno de alta calidad y en grandes cantidades para cubrir sus demandas e impulsar su uso en aplicaciones comerciales.

En este sentido, el método recientemente propuesto para la producción de grafeno a partir de biomasa [106-108] presenta un gran interés dado su bajo coste, sostenibilidad, la naturaleza no toxica de la materia prima y su potencial de escalabilidad [108], dado que su producción podría integrarse en una instalación de biorefinería. No obstante, antes de su implantación habrá que hacer un gran esfuerzo investigador para desarrollar y optimizar el método para la producción de grafeno de alta calidad.

### 1.3.2.3. Óxido de grafeno

Actualmente, el método más utilizado para la producción del grafeno utilizado en nanocomposites consiste en la exfoliación y reducción del óxido de grafito, que a su vez se prepara por la oxidación del grafito [109, 110] según los distintos métodos que se muestran en la Figura 1.7.



Figura 1.7. Esquema de los distintos métodos de oxidación del grafito [110].



Aunque la síntesis del óxido de grafito fue publicada por Brodie en 1859, posteriormente se ha obtenido utilizando varios métodos de oxidación. De todos los métodos descritos, el más popular es el método de Hummers [111], que utiliza  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{NaNO}_3$  como agentes oxidantes para la oxidación del grafito en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. El método consiste en la oxidación de los dobles enlaces de las láminas gráficas con ácidos y oxidantes fuertes que rompan los enlaces  $\text{C}=\text{C}$   $\text{sp}^2$  de la estructura, produciendo su oxidación y dando lugar a la formación de grupos hidroxilo, epóxido, carboxilo, entre otros. Con este método, el nivel de oxidación obtenido (cantidad de grupos funcionales con oxígeno) varía en función de las condiciones de reacción y del grafito utilizado (Figura 1.8).

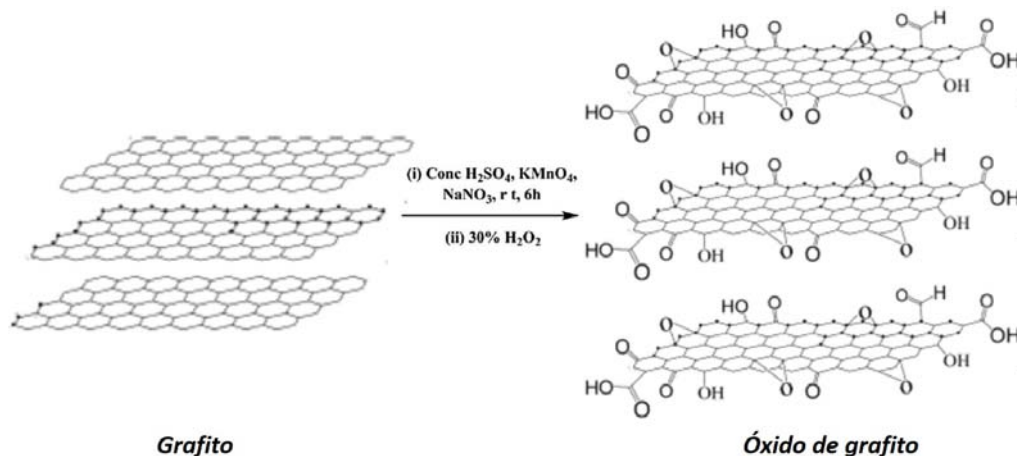


Figura 1.8. Esquema del método Hummers.

Como se puede comprobar en el esquema de la Figura 1.8, la superficie oxidada del grafito origina una estructura con una distancia interplanar ( $8,4 \text{ \AA}$ ) mayor que el grafito original ( $3,4 \text{ \AA}$ ) [112]. Estas láminas de óxido de grafeno contienen numerosos grupos funcionales oxigenados, tales como grupos hidroxilo, carboxilo, epóxido y grupos carbonilo, que no sólo pueden actuar como centros activos catalíticos en el proceso electroquímico, sino que también proporcionan sitios de anclaje para la funcionalización covalente o no covalente [113]. Al presentar una estructura laminar, permite la intercalación por expansión a lo largo de su eje  $c$ .

Aunque aún a día de hoy no existe un modelo inequívoco para describir la estructura exacta del óxido de grafeno, debido a su naturaleza amorfa a diferencia del grafeno y que para su preparación se utilizan diferentes métodos y no existe ninguna técnica analítica bien definida disponible para caracterizar el material, parece haber consenso en que la estructura más probable contiene islas aromáticas de grafeno pristino separadas entre sí por regiones alifáticas que contienen los grupos epoxi e hidroxilo - cuya presencia en el espacio interlaminar produce una distorsión de las láminas a modo de plegamiento responsable del aumento de la distancia interlaminar-, y en menor proporción, los grupos carboxilo y carbonilo que se sitúan en los bordes de las láminas [110] (Figura 1.9).

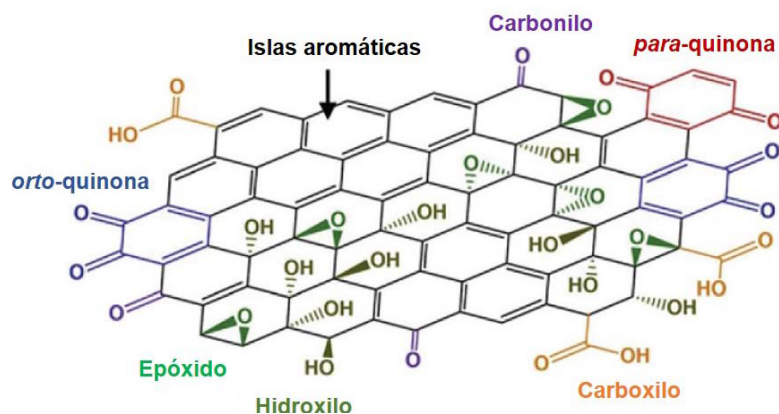


Figura 1.9. Esquema de la estructura química propuesta para el óxido de grafeno.

La gran cantidad de grupos oxigenados le confieren un elevado carácter hidrófilo, lo que permite la incorporación de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar por intercambio iónico y/o enlace covalente [114-117].

La exfoliación posterior del óxido de grafito permite la producción a gran escala de óxido de grafeno (GO). Sin embargo, como este óxido de grafeno es un aislante eléctrico e inestable térmicamente, para ciertas aplicaciones es necesario restaurar sus propiedades eléctricas y térmicas mediante un proceso de reducción para reconstruir la red aromática de los carbonos  $sp^2$ , y así mejorar sus propiedades. El proceso de reducción también se puede llevar a cabo mediante agentes químicos o tratamientos térmicos [118].

#### 1.3.2.4. Óxido de grafeno reducido

Existen varios métodos descritos para exfoliar y reducir el óxido de grafeno y obtener óxido de grafeno reducido (rGO) (Figura 1.10), llamado así porque no se produce la reducción completa del óxido de grafeno a grafeno [119].

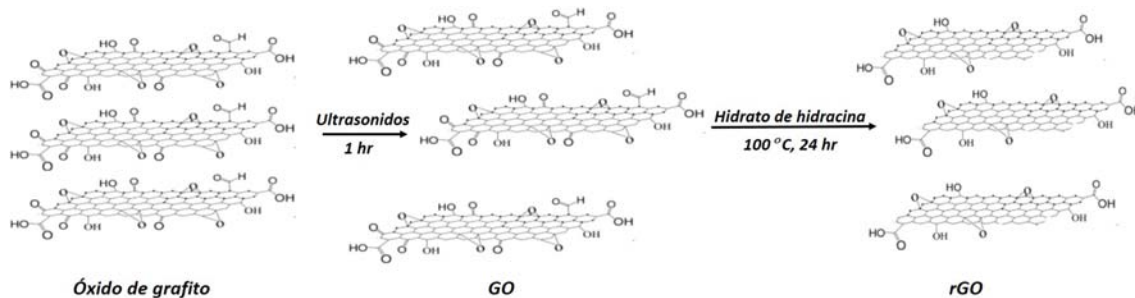


Figura 1.10. Esquema del proceso de exfoliación y reducción del óxido de grafeno (GO) para obtener óxido de grafeno reducido (rGO).

De todos los métodos descritos para la obtención del óxido de grafeno reducido, los más utilizados son el de reducción química y el de reducción térmica del óxido de grafeno. Generalmente este proceso se lleva a cabo para la reconstrucción de la estructura conjugada de los anillos de carbono en las láminas del GO.

Como se muestra en la Figura 1.10, en la reducción química primero se prepara una dispersión estable de óxido de grafito y a continuación se exfolia y reduce usando agentes

reductores. La dispersión estable de GO puede obtenerse mediante la exfoliación del óxido de grafito con ultrasonidos en agua o alcohol. De los agentes reductores utilizados destaca el hidrato de hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [96], la dimetil hidracina [75], el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), la hidracina y la hidroquinona [120].

La Figura 1.11 muestra la estructura del rGO, donde se observa cómo la mayor parte de las funciones oxigenadas desaparecen durante el proceso de reducción. La reconstrucción de dicha red conduce a una mejora de las propiedades tanto mecánicas como eléctricas del GO, aunque presenta también ciertas limitaciones, como son la baja dispersabilidad del rGO en medios acuosos y su tendencia a formar agregados [121-123].

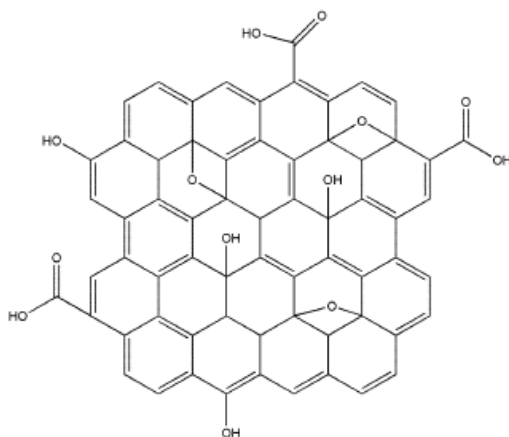


Figura 1.11. Esquema de la estructura química propuesta para el óxido de grafeno reducido.

Stankovich et al. [124] han propuesto un mecanismo para la formación de rGO a partir de óxido de grafito (Figura 1.12), el cual muestra que la reducción del GO restaura la hibridación  $\text{sp}^2$  del carbono, debido a la formación de dobles enlaces entre carbonos, lo que devuelve parcialmente la conductividad eléctrica al rGO.

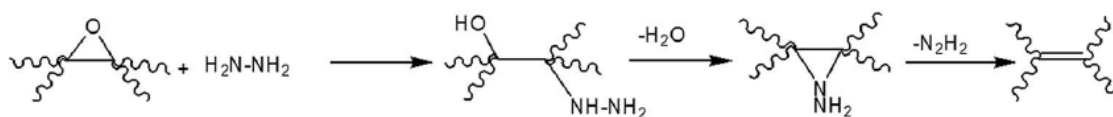


Figura 1.12. Esquema del mecanismo propuesto por Stankovich.

En el método de reducción térmica, la exfoliación y reducción del óxido de grafito para obtener rGO se consigue mediante el calentamiento del óxido de grafito seco a unos  $1000^\circ\text{C}$  durante un periodo muy corto de tiempo (30 s), bajo atmósfera inerte [125-127]. La exfoliación del óxido de grafito a GO tiene lugar debido a la presión generada por el  $\text{CO}_2$  que se produce debido a la descomposición de los grupos epoxi, carboxilo e hidroxilo, presentes en las láminas de GO, y que supera las fuerzas de van Der Waals que mantienen las láminas de GO unidas entre sí. Este método presenta la ventaja de no necesitar el empleo de disolventes para la dispersión del óxido de grafito.

El óxido de grafeno reducido (rGO) obtenido presenta una proporción C:O de 10:1, muy superior al que presenta el óxido de grafito (2:1) [127], y que puede incrementarse hasta 600:1 si el proceso de reducción térmica se realiza a  $1500^\circ\text{C}$  durante mayores periodos de tiempo [128].

En ambos métodos, la reducción del GO es significativa, pero el rGO obtenido, aunque devuelve parcialmente la conductividad (tres órdenes de magnitud mayor que el GO), presenta valores que están todavía lejos de los esperados para el grafeno. Estos bajos valores de conductividad eléctrica se deben a que en el proceso de oxidación-reducción se generan defectos que esencialmente consisten en vacantes de carbono [124, 128, 129]. Las láminas individuales de rGO exhiben un comportamiento no metálico, con una conductividad eléctrica de  $2 \text{ S cm}^{-1}$  y una movilidad electrónica de  $1\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{V s}$  [130].

Aunque estos valores de conductividad obtenidos para estas láminas de rGO superan los valores de los semiconductores orgánicos, como ya se ha comentado, todavía están lejos de los esperados para el grafeno y el silicio. En cualquier caso, el óxido de grafeno parcialmente reducido (rGO) presenta láminas parecidas al grafeno y el restablecimiento de la estructura proporciona puntos de anclaje para ser funcionalizado [118].

## 1.4. Líquidos iónicos

El descubrimiento de los líquidos iónicos (LI) y el estudio de sus propiedades, síntesis y aplicaciones han supuesto una revolución en el mundo científico, que se manifiesta en el número de publicaciones que se registran de forma anual sobre este campo. Este fenómeno sólo es comparable al de los nanotubos de carbono o el grafeno. Sólo en el año 2018, se recogieron 9122 publicaciones, superando las de fluidos supercríticos (1807), superconductividad (3228) y fulerenos o C60 (3073) conjuntamente.

El número de publicaciones relacionadas con los líquidos iónicos, registradas en la base de datos *ISI Web of Science*, ha experimentado un crecimiento exponencial, que pone de manifiesto la versatilidad de los líquidos iónicos para múltiples aplicaciones industriales [131].

Los líquidos iónicos son compuestos iónicos en los que sus iones están débilmente coordinados y organizados en el espacio, de forma que presentan puntos de fusión inferiores a  $100^\circ\text{C}$ . De estos líquidos iónicos, los que reciben mayor interés son aquellos que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, conocidos como RTIL (en inglés, *room temperature ionic liquids*).

Estas sales están generalmente compuestas por un catión de origen orgánico o inorgánico y por un anión inorgánico. En base a la definición de los líquidos iónicos, se puede intuir su gran relevancia para la ciencia, debido a que, en función de la combinación que se haga del catión y del anión que contengan, se conseguirán líquidos iónicos con diversas propiedades.

Por tanto, pese a su corto recorrido, ya que la primera síntesis de un LI estable en presencia de humedad fue publicado en 1992 por Wilkes y Zawarotko [132] y Cooper y O'Sullivan [133], ya presentan un largo historial de investigación puesto que sus excepcionales propiedades físico-químicas [134, 135] permiten su utilización en numerosos campos de la ciencia [134].

Considerando el concepto de química verde, definido por su precursor Paul T. Anastas [136, 137], como el diseño de productos y procedimientos químicos que permiten reducir o eliminar la utilización y la síntesis de sustancias peligrosas, aunque en algunos casos aún no se ha determinado el nivel de seguridad medioambiental de los líquidos iónicos, sin duda pueden considerarse medioambientalmente compatibles si los comparamos con los compuestos volátiles a los que sustituyen [138]. Algunos de ellos, destacan como líquidos

verdes en ingeniería para una amplia variedad de aplicaciones industriales entre las que se encuentran fluidos de transferencia de calor, lubricantes [139], electrolitos y cristales líquidos [140].

### 1.4.1. Propiedades

El principal atractivo de los líquidos iónicos son sus excelentes propiedades, entre las que destacan su elevada conductividad eléctrica, su también elevada conductividad térmica, su amplio rango de *liquidus*, una baja presión de vapor y, sobre todo, la facilidad de diseñar sus propiedades en función de su estructura química [135].

Como se ha mencionado anteriormente, los líquidos iónicos presentan propiedades excepcionales, aunque su característica principal es su bajo punto de fusión, que hace que se presenten en estado líquido por debajo de los 100°C e incluso a temperatura ambiente en el caso de los RTIL. Lo que los diferencia de una sal común es que uno de los dos iones presenta una carga deslocalizada que impide la formación de una red cristalina estable [141].

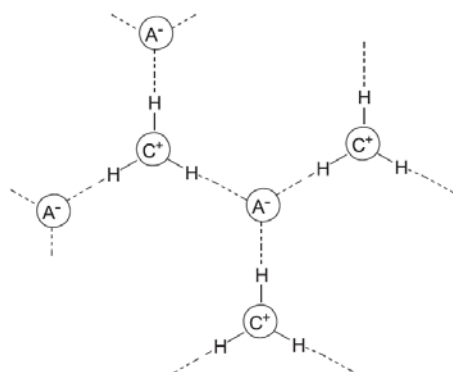
Las distintas combinaciones de catión y anión en la estructura de un líquido iónico permiten variar sus propiedades, pero además, la inclusión de determinados grupos funcionales en la estructura del LI y la posición en la que se haga influirá también en las mismas. Por tanto, no sólo la combinación anión/catión sino la naturaleza del grupo funcional añadido, la posición en la que se haga y la longitud de las cadenas laterales, influirán en las propiedades finales del líquido iónico.

Entre las principales propiedades de los líquidos iónicos, cabe destacar [140, 142]:

- ✓ Amplio rango de *liquidus* (desde -100°C hasta 250°C).
- ✓ Bajo punto de fusión (por debajo de 100°C).
- ✓ Muy baja volatilidad.
- ✓ Alta estabilidad química.
- ✓ Alta estabilidad térmica (temperatura de descomposición por encima de 300°C)
- ✓ Alta capacidad calorífica.
- ✓ Baja temperatura de fluidez (temperatura de transición vítrea por debajo de -50°C).
- ✓ Nula inflamabilidad.
- ✓ Alta conductividad iónica y eléctrica (superior a 100 mS cm<sup>-1</sup>).
- ✓ Alta conductividad térmica.
- ✓ Buena mojabilidad.
- ✓ Alta polaridad.
- ✓ Alto potencial electroquímico.
- ✓ Gran resistencia a la oxidación/reducción.
- ✓ Densidad superior a la del agua (desde 1,12 g cm<sup>-3</sup> hasta 2,24 g cm<sup>-3</sup>).
- ✓ Viscosidad superior a la de los disolventes moleculares convencionales (10 a 500 cP).
- ✓ Grandes disolventes de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, además de compuestos organometálicos y algunos gases (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>).
- ✓ Resisten condiciones de vacío.
- ✓ Admiten aditivos.
- ✓ Posibilidad de diseñarlos a medida.

### 1.4.2. Estructura

En el estado líquido, los líquidos iónicos forman una red supramolecular polimérica, con una relación de 3:3, esto es, cada anión se encuentra rodeado de tres cationes y viceversa [143] (Figura 1.13). En el estado sólido, la ordenación de las moléculas de los líquidos iónicos es similar, aumentando tan sólo un 15% su volumen con respecto al estado líquido. Los cationes y aniones forman una red cristalina conectada por puentes de hidrógeno [144] y los cationes y aniones se ordenan de forma estratificada, dejando zonas diferenciadas entre ambos.



*Figura 1.13. Estructura de los enlaces por puente de hidrógeno entre cationes y aniones en líquidos iónicos [143].*

Los LIs pueden dividirse en dos grupos: líquidos iónicos apróticos (LIA) y líquidos iónicos próticos (LIP). Los más utilizados son los apróticos que contienen cationes con nitrógeno, como el catión amonio, el imidazolio, el piridinio o el pirrolidinio. Los aniones pueden clasificarse en hidrófobos e hidrófilos. Algunos ejemplos de aniones hidrófobos son el  $\text{PF}_6^-$ , el  $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ , el  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2]_2\text{N}^-$  y el  $[\text{CF}_3\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$  y dentro de los hidrófilos se incluyen los halógenos, el  $\text{NO}_3^-$ , el  $\text{ClO}_4^-$ , el  $\text{BF}_4^-$ , el  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , el  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  y el  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

Los líquidos iónicos derivados de imidazolio fueron los primeros en ser estudiados y se recogen en un gran número de publicaciones por su interés como lubricantes [145-150].

Atendiendo a la estructura de su catión, los líquidos iónicos se pueden clasificar en siete grandes categorías (Figura 1.14) y las cadenas laterales más comunes son:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4$ .

La longitud de las cadenas es muy importante, ya que la presencia de cadenas largas en el catión favorece las interacciones con la superficie y la organización de las moléculas. Además, un líquido iónico puede contener varios aniones y cationes [151].

Teniendo en cuenta el alto coste económico que supone la síntesis de los líquidos iónicos apróticos (LIA) convencionales y que éstos suelen contener aniones fluorados que se descomponen dando lugar a la formación de productos tóxicos y corrosivos como el  $\text{HF}$ , el desarrollo de nuevos líquidos iónicos próticos (LIP) ha despertado un gran interés [152-156].

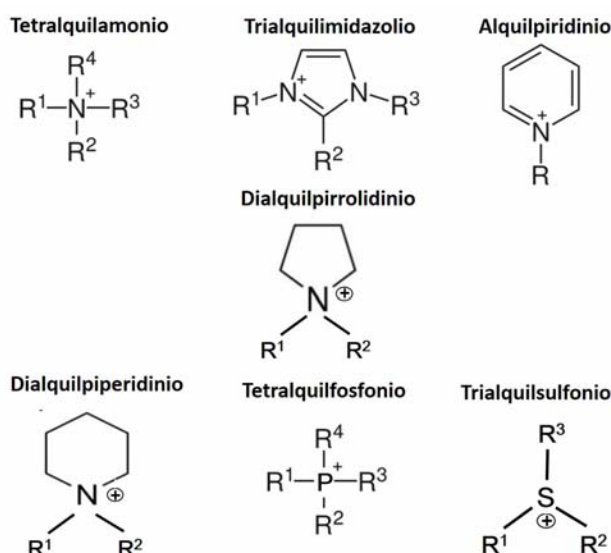


Figura 1.14. Clasificación de los líquidos iónicos en función del catión que contienen.

La familia de líquidos iónicos próticos basados en sales de amonio derivadas de aminas sustituidas y aniones carboxilato de ácidos orgánicos con diferente número de átomos de carbono:  $[HO-CH_2-CH_2-N(H)_x]^+ [R-C(O)O]^-$ , poseen uno o más protones en el catión, se obtienen mediante reacciones estequiométricas de neutralización de un ácido de Brønsted con una base de Brønsted [157] y tienen suficiente impedimento estérico sin las estructuras complejas potencialmente tóxicas y contaminantes como haluros, heterociclos, etc. [158].

Estos líquidos iónicos próticos, desarrollados por el grupo del Doctor Iglesias de la Universidad Federal de Bahía (Brasil) [159], son una alternativa a los lubricantes derivados de imidazolio con aniones conteniendo flúor [160, 161], ya que al estar compuestos exclusivamente por C, H, N y O [162], se evita la formación de productos corrosivos.

Además, son fáciles de obtener, baratos, solubles en agua y han demostrado ser altamente biodegradables (Figura 1.15) [156], por lo que pueden considerarse como seguros desde el punto de vista medioambiental

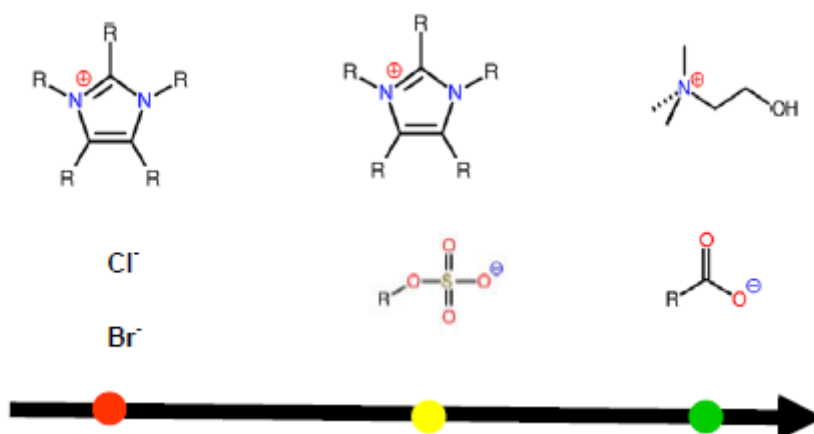


Figura 1.15. Escala de menor (rojo) a mayor (verde) biodegradabilidad de los líquidos iónicos [163].

Los nuevos LIP contienen diferentes cationes amonio primario o secundario, con grupos etanol y diferente composición y longitud de cadena R en el anión y pueden estar formados

por pares catión-anión o por dos cationes y un solo anión derivado de un ácido dicarboxílico (Figura 1.16).

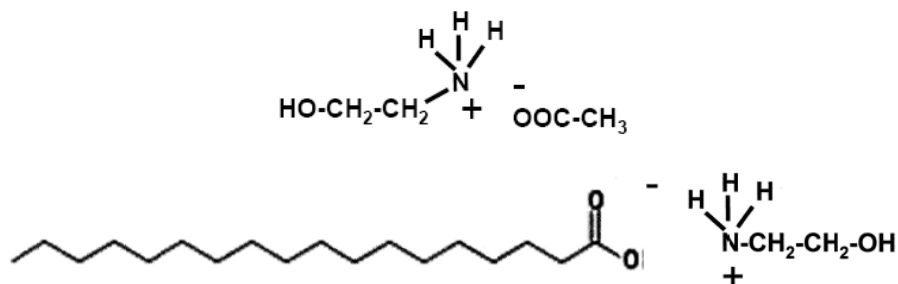


Figura 1.16. Ejemplo de nuevos líquidos iónicos próticos.

El conocimiento del comportamiento reológico de fluidos y dispersiones es fundamental para el diseño de materiales derivados de líquidos iónicos. En general, la viscosidad se incrementa con la fortaleza de las interacciones de van der Waals y de los puentes de hidrógeno entre aniones y cationes. La viscosidad de los LIP depende de la estructura del anión, más que del catión [164].

Sin embargo, se requieren más estudios que permitan explicar el comportamiento reológico de los líquidos iónicos y del efecto de la dispersión de las nanofases, en función de variables tales como la concentración y el tipo de nanofase, la temperatura, la velocidad de cizalla, etc.

### 1.4.3. Aplicaciones

En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de algunas de las principales aplicaciones de los líquidos iónicos clasificados por el uso general, las propiedades de los líquidos iónicos por las que resultan atractivos para dicho uso y las aplicaciones concretas.

En todos los casos, la principal propiedad que convierte a los líquidos iónicos en firmes candidatos para numerosas aplicaciones tecnológicas, no sólo industriales sino biológicas también, es la posibilidad de estos líquidos de ser diseñados a medida, según el uso para el que vayan a ser destinados. La capacidad de modificar las propiedades de los LI, seleccionando la combinación de anión y catión más adecuada y añadiendo grupos funcionales, permite diseñar líquidos que pueden ser utilizados bajo extremas condiciones físico-químicas, como pueden ser aplicaciones para la industria aeroespacial [165].

Los líquidos iónicos se han convertido en un medio de reacción muy interesante para numerosas transformaciones químicas por ser no inflamables, no volátiles, por su alta solubilidad y por su estabilidad térmica, lo que supone una excelente alternativa a los disolventes orgánicos volátiles que tienen un fuerte impacto en el medioambiente [166, 167].

También desde el año 2004 se emplean para la preparación de fluidos magneto-reológicos [168]. Este tipo de fluido, que puede ser controlado con un campo magnético, se prepara con dispersiones de micropartículas magnéticas en un fluido portador y se utilizan en dispositivos microelectrónicos y sistemas de liberación de fármacos, para evitar la sedimentación de las partículas magnéticas en el fluido y la degradación del portador, problemas asociados al uso de otros disolventes.



Tabla 1.1. Aplicaciones de los líquidos iónicos

Uso	Propiedades	Aplicación
Alternativa a disolventes orgánicos [166, 167]	Nula inflamabilidad. Baja volatilidad. Elevada estabilidad térmica.	Síntesis de Carbonatos Cíclicos. Reacciones aldólicas. Reacciones de acoplamiento cruzado. Reacciones de catálisis enzimática. Disolución de biopolímeros.
Fluidos magneto-reológicos [168]	Nula inflamabilidad. Baja volatilidad. Elevada estabilidad térmica. No es necesaria la presencia de partículas magnéticas.	Dispositivos microelectrónicos. Sistemas de liberación de fármacos
Técnicas de separación [169]	Hidrofobicidad variable. Capacidad disolvente.	Extracción y separación de gases.
Síntesis electrolítica [170]	Alta conductividad eléctrica. Baja presión de vapor. Baja toxicidad.	Deposición de Si en células solares. Recubrimientos porosos.
Síntesis de Nanopartículas [171]	Alta conductividad iónica. Baja volatilidad.	Síntesis de nanopartículas metálicas.
Electrolitos [172]	Baja volatilidad. Estabilidad térmica.	Electrolitos de baterías. Células de combustible. Microreactores.
Técnicas de análisis Químico [140]	Baja volatilidad.	Disolventes en XPS, SEM, TEM. Fases estacionarias en CG, HPLC o CE.
Fluidos térmicos [140, 173]	Alta estabilidad térmica.	Fluidos en sistemas de recogida de energía solar.
Agentes de arrastre [140]	Alta estabilidad térmica. Baja volatilidad.	Líquidos para la separación de mezclas mesotérmicas.
Separadores de gases o biomoléculas [174]	Baja volatilidad.	Membranas líquidas soportadas.
Plastificantes [175]	Alta estabilidad térmica.	Plastificantes en nanocomposites.
Surfactantes [176]	Hidrofilicidad/hidrofobicidad en función de su estructura química.	Formación de micelas. Líquidos tensoactivos.
Agentes Antimicrobianos [177]	Lipofilicidad en función de su estructura química.	Inhibidores del crecimiento de microbios como <i>Cándida</i> , <i>Estafilococos</i> o <i>Coli</i> .
Lubricantes [139, 141, 142, 148, 178] y fluidos de corte [179, 180]	Baja volatilidad. No inflamables. Bajo punto de fusión. Alta estabilidad térmica.	Nuevos lubricantes y aditivos de lubricantes convencionales.
Nanofluidos iónicos [181-189] y nanocomposites [150, 190-193]	Estabilizantes de la dispersión. Respetan los enlaces van der Waals y $\pi$ - $\pi$ .	Dispersiones de nanotubos de carbono y de grafeno.

Debido a su hidrofobidad variable y a su capacidad de disolución, los LI se pueden utilizar en procesos de extracción y separación de gases [169]. Debido a la baja volatilidad de los LI y a su gran ventana electroquímica, permiten la electrodeposición de metales puros y semiconductores que no pueden ser electrodepositados con los disolventes convencionales [170]. Así, se ha conseguido de manera fácil la deposición de capas muy finas de silicio (menores de 50 nm) sobre diferentes metales, lo que supone una gran ventaja en el área de la energía solar.

Los LI son un excelente medio para sintetizar nanopartículas [171] y no precisan de la adición de estabilizantes, frente a los disolventes convencionales que sí lo precisan para evitar la coalescencia de las partículas sintetizadas químicamente. Además, por ser “disolventes de diseño” o “hechos a medida”, para cada tipo de nanopartículas y para cada tipo de reacción, se pueden acomodar las propiedades del LI a usar mediante cambios en su estructura.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas y su buen comportamiento con el medio ambiente los LI están reemplazando a los electrolitos convencionales [172]. Su amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han promovido su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Para las baterías, las celdas de combustible y los paneles solares, los líquidos iónicos mejoran el rendimiento proporcionando una mayor conductividad a los electrolitos y polímeros usados. Además, mejoran propiedades como la viscosidad, los voltajes de las celdas y la polaridad.

Otro de los usos más extendidos de los líquidos iónicos es en aplicaciones que trabajan por debajo de las condiciones ambientales y en vacío, por ejemplo la fabricación de dispositivos electroquímicos para técnicas de caracterización de líquidos, como es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [135], el análisis por cromatografía de gases (CG), aditivos para cromatografía líquida de alta presión (HPLC) y electrolitos para electroforesis capilar (CE) [140].

Gracias a la estabilidad térmica y a las propiedades térmicas (capacidad calorífica) mencionadas, los líquidos iónicos pueden ser utilizados como fluidos térmicos [140, 173] que absorben la energía solar y la transforman en calor, pudiendo llegar a ser más eficientes que los fluidos térmicos convencionales.

Se utilizan como agentes de arrastre para evitar el problema de la separación de mezclas azeotrópicas próximas a ebullición en destilación y procesos de membrana. Los LI son agentes no volátiles de arrastre que poseen mejores características que los convencionales [140].

Se utilizan en membranas líquidas soportadas, que se fabrican con sólidos porosos impregnados con líquido. Las membranas convencionales normalmente tienen dos problemas, la pérdida de líquido por vaporización o disolución en el contacto de las fases y sus límites de carga. Sin embargo, como los LI son no volátiles y pueden modificar sus propiedades, han resultado ser mejores que los líquidos convencionales en esta aplicación, utilizándose para separación de gases y de biomoléculas [174].

También se han utilizado como nuevos plastificantes ya que poseen una buena estabilidad térmica, baja volatilidad, y pueden ser utilizados a bajas temperaturas, evitando también que exista fotooxidación en el polímero. Con algunos LI se pueden conseguir estas

propiedades, además de inducir en el polímero una flexibilidad y estabilidad térmica comparables a la de los plastificantes convencionales, e incluso mejores [175], como se ha comprobado en el caso de los nanocomposites.

Se ha comprobado que los LI pueden disminuir la tensión interfacial permitiendo el mojado de la superficie, la solubilización, dispersión, emulsión y el frotamiento, de ahí que se utilicen como surfactantes o tensoactivos [176].

Se ha demostrado que algunos LI [177] inhiben el crecimiento de microbios como los *Estafilococos*, *Escherichia Coli*, *Cándida* o *Chlorella pyrenoidosa*, presentando una mejor actividad antimicrobiana cuanto más larga es la cadena.

Las propiedades fisicoquímicas de los LI (no volátiles, no inflamables y de bajo punto de fusión) pueden proporcionar una mejora a los lubricantes convencionales o, directamente, sustituirlos [139, 141, 142, 148, 178]. También se han utilizado como fluidos de corte en operaciones de mecanizado. Mediante la formación de una película fina entre la herramienta y el material de trabajo, los LI reducen la fricción entre la herramienta y el material y pueden disipar el calor y eliminar las virutas [179, 180].

Recientemente, la combinación de LI y nanofases ha dado lugar a nuevas suspensiones denominadas nanofluidos iónicos o “Ionanofluidos” [181-189], que están siendo utilizados como fluidos térmicos, lubricantes y en otras prometedoras aplicaciones en ingeniería. También, la incorporación de nanofases tales como nanotubos de carbono o grafeno modificadas por LI a matrices poliméricas ha permitido obtener nuevos nanocomposites con propiedades mejoradas [150, 190-193].

Con el objetivo de introducir los resultados que se presentan en este trabajo, en los siguientes apartados se explicará, de manera más detenida, la capacidad de los LI para la dispersión o modificación química de nanofases carbonosas, tales como los nanotubos de carbono y grafeno y derivados.

## 1.5. Nanofluidos

Un nanofluido es una suspensión diluida producida por la dispersión de nanopartículas metálicas o no metálicas de tamaño nanométrico ( $<100$  nm) en un medio líquido. Los sólidos pueden ser nanopartículas bien de metal (Ag, Au y Cu), óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), o de carbono (diamante, grafito, nanotubos, fullerenos, grafeno) o bien mezcla de varias. De la misma manera, el líquido puede ser un fluido base simple o una mezcla de diferentes fluidos. Esta mezcla forma una suspensión coloidal en condiciones estables con o sin la adición de dispersantes.

Los nanofluidos deben cumplir algunos requisitos esenciales, entre los que se incluyen que la suspensión sea lo más estable posible, que la aglomeración de nanopartículas sea insignificante y que no se produzca ningún cambio químico en el fluido base.

La variedad de nanofluidos es realmente asombrosa y, de hecho, se puede crear un nuevo nanofluido simplemente mezclando diferentes fluidos base o nanopartículas. Incluso, pequeños cambios en el método de preparación de estos nanofluidos pueden conducir a cambios significativos en sus propiedades finales [194].

El término “nanofluido” fue acuñado en 1995 por Choi [195], mostrando que la adición de nanofases a un medio fluido incrementa la conductividad térmica del mismo. Desde entonces, el área de investigación en nanofluidos ha despertado un gran interés entre la comunidad científica con el fin de estudiar las sinergias entre estos nanofluidos y los materiales de ingeniería para nuevas aplicaciones industriales y comerciales casi ilimitadas [196, 197].

### **1.5.1. Nanofluidos basados en grafeno**

Recientemente, se han llevado a cabo una serie de estudios sobre el uso de nanoestructuras basadas en grafeno para preparar nanofluidos [198]. Entre las ventajas que presentan estas nanofases de grafeno frente a otras, cabe destacar la facilidad en la preparación de estos nanofluidos, que se consiguen dispersiones más estables y que presentan una mayor relación superficie/volumen (1000 veces mayor).

Estos nanofluidos basados en grafeno tienen características especiales que son esenciales para varias aplicaciones de ingeniería. Presentan una mayor conductividad térmica lo que mejora de manera significativa la transferencia de calor, una mayor capacidad de lubricación debido a su estructura y reducen la erosión y la corrosión.

Existen dos métodos para la síntesis de nanofluidos basados en grafeno. Uno consta de un solo paso y el segundo que consta de dos: síntesis de grafeno mediante métodos químicos o físicos como los detallados en el Apartado 1.3.2.2, y la posterior dispersión en la base fluida [199]. El método compuesto por un solo paso consiste en la obtención de nanofluidos con base de grafeno directamente mediante procesos químicos [200].

Artículos muy recientes [201, 202], hacen una revisión muy completa sobre las investigaciones y desarrollos que se están realizando con estos nanofluidos. Dichos trabajos incluyen resultados experimentales sobre las capacidades de los nanofluidos de grafeno y resumen el progreso reciente en los métodos de preparación y caracterización, las distintas estrategias para mejorar la estabilidad de estos nanofluidos de grafeno y las futuras aplicaciones que pueden encontrar en diversos campos de la ingeniería.

Como se puede comprobar en los artículos, hasta ahora la mayoría de las investigaciones se han centrado en nanofluidos, bien de grafeno o de óxido de grafeno, preparados en base agua, etilenglicol y aceites sintéticos. Sin embargo, aunque estos fluidos base son de fácil disponibilidad, el agua y el etilenglicol se usan generalmente a temperaturas relativamente bajas y el aceite sintético presenta alta presión de vapor y mala estabilidad térmica. Por lo tanto, ha sido necesario desarrollar nuevos nanofluidos basados en otros fluidos base distintos a los convencionales, como son los líquidos iónicos.

Como estos líquidos iónicos (LI) presentan un amplio rango de temperatura de líquidos, una baja presión de vapor y una alta estabilidad térmica, han sido utilizados para obtener nuevos nanofluidos usados en intercambiadores de calor, en sistema de enfriamiento por absorción y de generación de energía térmica solar, donde el agua y el etilenglicol no son adecuados, debido a la limitación de sus propiedades térmicas y químicas.

En consecuencia, en los últimos años se han explorado las posibilidades de nuevos nanofluidos basados en LI (Ionanofluidos) que incorporan como nanoaditivos, bien nanopartículas de Au [203] , CuO [204], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [205], o nanofases de carbono, como nanotubos de carbono de pared múltiple [206] o grafeno [207] . Se ha demostrado que los

fluidos basados en líquidos iónicos exhiben propiedades mejoradas en comparación con los LI puros.

### 1.5.2. Nanofluidos iónicos basados en grafeno

Los nanofluidos iónicos pueden estar basados en líquidos iónicos, cristales líquidos iónicos y combinaciones de los mismos con nanopartículas y nanofases de carbono. Como antes se ha comentado, aunque hasta hace solo unos años, los líquidos iónicos se consideraban exclusivamente nuevos disolventes, electrolitos o catalizadores, recientemente su combinación con nanofases ha dado lugar a nuevos nanofluidos iónicos que se consideran precursores versátiles para el diseño de materiales avanzados [208]. Entre estos nuevos materiales basados en líquidos iónicos destacan los materiales híbridos líquido iónico/nanofase de carbono [209].

De estas nanofases de carbono, el grafeno se ha convertido en el nanoaditivo más prometedor para la obtención de nuevos nanofluidos debido a su excelente conductividad térmica [76], aunque al presentar un carácter fuertemente hidrofóbico, no se dispersa totalmente en disolventes polares ya que forma aglomerados rápidamente y decanta cuando se encuentra disperso en fluidos de base acuosa [201].

Para mejorar la dispersión y obtener nanofluidos estables basados en grafeno, se han seguido distintas estrategias en trabajos previos, como es la adición de surfactantes [210] que aunque mejora la dispersión del grafeno produce una pérdida de conductividad térmica [211], la funcionalización del grafeno mediante tratamientos químicos [212], o usando óxido de grafeno (GO) en lugar de grafeno como aditivo [199].

Entre estas estrategias, se encuentra la capacidad de los líquidos iónicos para funcionalizar nanofases de carbono a través de interacciones no covalentes debido a su estructura única [213].

Con el propósito de combinar la excelente conductividad térmica del grafeno con las excelentes propiedades termofísicas de los LI y aprovechando la capacidad de estos para funcionalizar el grafeno, Wang, et al [214], en 2012 describieron por primera vez la preparación de un nanofluido basado en grafeno altamente estable utilizando el líquido iónico 1-hexil-3-metilimidazolium como fluido base, sin utilizar ningún tensoactivo. Caracterizaron y estudiaron la estabilidad de la dispersión y determinaron su conductividad térmica, calor específico y viscosidad para compararlas con las del Ionanofluido preparado con nanotubos de carbono de pared múltiple.

Las propiedades termofísicas de estos Ionanofluidos se midieron para diferentes fracciones de peso y a diferentes temperaturas, demostrando que ambos exhiben una mejora considerable en su conductividad térmica y una menor viscosidad que la del fluido base (LI) sin una disminución significativa del calor específico. Se logra una mejora en la conductividad térmica de aproximadamente un 15,5% y 18,6% a 25 ° C y 65 ° C respectivamente, para el nanofluido basado en grafeno con una fracción de masa de tan solo un 0,06%, que es mayor que para el nanofluido que contiene los nanotubos de carbono de pared múltiple con la misma carga. Cuando la temperatura aumenta, la conductividad térmica y el calor específico de los Ionanofluidos aumentan claramente, mientras que la viscosidad disminuye de manera brusca. Además, la viscosidad de los Ionanofluidos preparados es menor que la del fluido base (LI).

Como ya se ha comentado, si bien el grafeno es uno de los nanomateriales más interesantes para ser utilizarlo como nanoaditivo reforzante de polímeros, tiene como inconveniente su pobre dispersión en matrices termoplásticas, por lo que es necesario modificarlo para mejorar la dispersión.

### **1.5.3. Funcionalización del grafeno mediante líquidos iónicos**

Existe un gran interés en el campo de los nanocomposites poliméricos basados en grafeno en conocer cómo preservar la integridad de la estructura del grafeno a la vez que mejorar su dispersión y compatibilidad en las distintas matrices poliméricas. La falta de grupos funcionales reactivos en la superficie de grafeno limita su uso, debido a su baja dispersabilidad y a la unión interfacial extremadamente débil entre el grafeno y las matrices.

El óxido de grafeno (GO), al contener grupos oxigenados en los planos basales y a lo largo de los bordes, tiene una alta compatibilidad orgánica con las matrices y puede ser un nanorelleno adecuado para reforzarlas. Sin embargo, al existir fuertes fuerzas de van der Waals entre las láminas de GO, favorecen su aglomeración, que es nociva para el efecto reforzante y las propiedades eléctricas. Además, solo unos pocos grupos activos en la superficie del GO pueden reaccionar con la matriz, dando como resultado interacciones interfaciales débiles entre las hojas GO y la matriz. Una estrategia efectiva para evitar la aglomeración y mejorar la interacción entre la matriz y el nanorrefuerzo consiste en la funcionalización superficial del GO con algunas moléculas pequeñas o polímeros que pueden introducir algunos grupos orgánicos (como grupos epóxido, grupos amino y grupos isocianato).

Se han propuesto dos enfoques distintos para la funcionalización de los nanotubos de carbono o el grafeno: la funcionalización covalente y no covalente [215, 216]. La funcionalización covalente consiste en una unión covalente de grupos orgánicos en la superficie de las nanofases. Generalmente, se crean grupos funcionales tales como COOH y OH durante el tratamiento con agentes oxidantes fuertes ya que la reactividad en el centro de las láminas es muy inferior a la de los bordes [217-220]. Estos grupos pueden transformarse en muchos otros a través de una buena elección de la reacción química orgánica. La funcionalización covalente es altamente efectiva para mejorar la solubilidad de estas nanofases carbonosas en disolventes comunes y la dispersión de estas nanofases en las matrices poliméricas. Además, los grupos funcionales mejoran la adhesión interfacial, promoviendo así un efecto de refuerzo significativo en la matriz polimérica con la adición de una cantidad relativamente baja de nanofase [215]. Sin embargo, este tratamiento siempre causa una perturbación en la deslocalización de los electrones  $\pi$  en la superficie de la nanofase de carbono, lo que afecta a sus propiedades eléctricas.

Esta es la razón por la que se ha prestado una gran atención a la funcionalización no covalente de estas nanofases. Esta segunda estrategia puede realizarse y aplicarse fácilmente a niveles industriales ya que no requiere de costosos pasos de síntesis y purificación, además de ser respetuosa con el medio ambiente ya que no requiere reactivos agresivos y oxidantes. Por otra parte, la conjugación  $\pi$  y la deslocalización de los electrones no se destruyen con este método, por lo que estas nanofases siguen manteniendo una excelente conductividad. Se han propuesto algunos surfactantes, polímeros conjugados y ciertos compuestos aromáticos como modificadores no covalentes para los nanotubos de carbono [221-223]. Sin embargo, de todos estos solo se ha observado una mejora moderada en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica con el uso de nanotubos de carbono de

pared simple modificados con surfactante, debido a la débil interacción entre la matriz y los nanotubos dispersos [224, 225].

Recientemente, los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL) han recibido un gran interés, desde que Fukushima et al, [184] en el año 2003 descubriera que los nanotubos de pared simple se podían funcionalizar con RTIL derivados del catión imidazolio, mediante dispersión mecánica para obtener un gel, conocido como *bucky gel*. Mediante espectroscopía Raman se comprobó que la interacción de los nanotubos con los líquidos iónicos en el proceso de dispersión tiene un carácter electrostático, sin formación de enlaces químicos con la superficie. El catión imidazolio tiene una carga positiva deslocalizada ( $\pi^+$ ) que al entrar en contacto con carbono  $sp^2$  (grafeno), podría dar lugar a una interacción  $\pi^+ - \pi^+$ . La formación de una película nanométrica de líquido iónico sobre carbono  $sp^2$  se ha atribuido a este tipo de interacciones [226].

A partir de este momento, se han publicado una gran cantidad de artículos y revisiones sobre el uso de líquidos iónicos como modificadores de nanopartículas de ZnO [227] y para funcionalizar otras nanofases carbonosas, como son los nanotubos de carbono o grafeno [228-232], con el fin de hacerlas más compatibles con las matrices poliméricas, facilitando su dispersión y distribución. De acuerdo con la literatura [233], se han usado diferentes líquidos iónicos como agentes dispersantes de nanotubos de carbono en diferentes termoplásticos, tales como poliestireno [234], policarbonato [190], poliuretano [235] y polimetilmetacrilato (PMMA) [236].

Tal vez esta sea la razón por la que entre los diferentes tipos de modificadores que se están utilizando comúnmente para modificar las propiedades fisicoquímicas del grafeno, sean los líquidos iónicos los que están ganando recientemente el reconocimiento general [181, 185, 186, 237, 238].

En su mayoría, el grafeno modificado con LI se obtiene mediante la reacción entre un líquido iónico que contiene aminas y el óxido de grafeno bajo condiciones catalíticas [239, 240]. Yang et al. [240] han descrito la síntesis de grafeno modificado químicamente a través de la reacción de funcionalización covalente entre uno de estos líquidos iónicos y el óxido de grafeno. Una estrategia similar fue adoptada por Lee et al. [239] para la síntesis de un material híbrido de nanopartículas de óxido de grafeno-magnesio modificado por LI para fines electrocatalíticos.

Además de la estrategia anterior, Kerscher et al. [241] han descrito el desarrollo de polímeros ramificados con grafeno modificado con LI. También, Liu et al. [242] han propuesto la síntesis electroquímica de grafeno modificado con LI a partir de electrodos de grafito y Kim et al. [243] han publicado la fabricación de supercondensadores basados en electrodos de LI-grafeno. En este caso, la modificación se logró mediante funcionalización no covalente, ya que el líquido iónico se introduce entre las láminas de grafeno a través de interacciones tipo van der Waals [244].

Khare et al. [245] ha realizado la caracterización de un material híbrido compuesto por grafeno y líquido iónico con dos estructuras de nanofluidos: un coloide con el grafeno en suspensión y otro formado por láminas de grafeno tras haber eliminado el exceso de líquido iónico. Mediante microscopía Raman, se ha comprobado que el grafeno muestra asimetría cuando se ha eliminado el exceso de líquido iónico, y simetría al encontrarse en suspensión líquida, lo que se atribuye al menor número de capas de grafeno cuando se encuentra disperso en el líquido iónico debido a las interacciones entre ambos materiales.

El grafeno puede ser incorporado a líquidos iónicos mediante exfoliación directa de grafito, para obtener capas aisladas de grafeno [246] o a través de la dispersión de óxido de grafeno (GO) [246-248]. Las dispersiones de GO dan lugar a valores bajos de viscosidad a baja temperatura comparados con el líquido iónico puro, pero su superficie funcionalizada puede formar enlaces de hidrógeno que inhiben este efecto de baja viscosidad. La modificación del óxido de grafeno mediante LI mejora las propiedades físico-químicas del óxido de grafeno (GO), así como la estabilidad química y térmica [247].

Debido a la buena dispersabilidad proporcionada por los líquidos iónicos, sin duda el óxido de grafeno modificado por LI se postula como el refuerzo más interesante para preparar nuevos nanocomposites poliméricos. Aunque hasta ahora la mayoría de los estudios se han centrado en las aplicaciones electroquímicas, como electrodos, sensores y supercondensadores [249, 250], es necesario investigar los efectos reforzantes de estas nanofases modificadas por LI en las distintas matrices poliméricas.

Pese al buen comportamiento ampliamente demostrado de los líquidos iónicos como agentes modificadores de nanofases [131, 139, 141, 148], recientes investigaciones ponen el foco de interés en la consecución de nanofluidos no tóxicos ni dañinos con el medio ambiente, como son la familia de líquidos iónicos próticos derivados de sales de amonio con aniones carboxilato [154, 155, 159, 160, 251].

## 1.6. Nanocomposites reforzados con grafeno

A pesar de que el grafeno es el alótropo de carbono más joven, la exploración de su química está avanzando rápidamente [252], lo que hace que exista en la actualidad un gran desarrollo de nuevos nanocomposites de matrices poliméricas basados en grafeno. Como se puede ver en la Figura 1.17, el número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos basados en grafeno ha crecido exponencialmente en los últimos años, desde unos escasos registros antes de 2008 a más de mil doscientos cincuenta en el último año 2018.

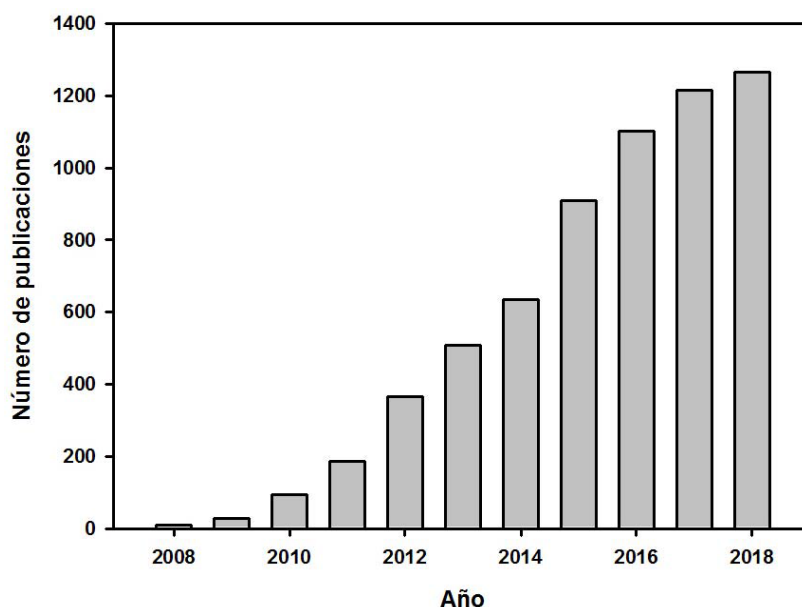


Figura 1.17. Número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos con grafeno desde 2008.  
Fuente: Web of Science.



Los nanocomposites poliméricos que contienen grafeno como aditivo han experimentado un rápido crecimiento en el área de materiales para nanoingeniería, siendo una alternativa más ligera que los nanocompuestos basados en nanotubos, con funcionalidad adicional debido a las propiedades específicas que presenta el grafeno a escala nanométrica y a su habilidad para ser dispersados en varias matrices poliméricas, lo que posibilita una mejora en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de la matriz polimérica [81, 253-259].

Estos nanocomposites, más ligeros que las matrices poliméricas y con mejores propiedades específicas, son una alternativa para sustituir a la madera, al aluminio y a algunos aceros, en ciertas aplicaciones [260].

Sin embargo, el reto de la aplicación de materiales compuestos polímero/grafeno reside en lograr introducir el grafeno en la matriz polimérica en una escala suficiente para que sus propiedades influyan sobre las del polímero y hacerlo de una forma homogénea.

Para poder explotar eficientemente el potencial intrínseco de estas nanoestructuras de carbono, se deben tener en cuenta las dificultades y retos que se tienen que superar cuando los comparamos con las cargas a escala micrométrica que se venían utilizando con anterioridad o con los materiales compuestos con fibra continua.

La extraordinariamente alta superficie específica de las nanofases en comparación con los refuerzos en fibra convencionales (superficie específica  $< 1\text{m}^2/\text{g}$ ), induce grandes fuerzas atractivas entre las propias nanofases, produciéndose aglomerados debido a apilamientos por interacciones  $\pi$ - $\pi$  e interacciones de tipo atractivo (van der Waals). Estos núcleos de nanofases empobrecen las interacciones con la matriz y empeoran la transferencia de esfuerzos en la interfase, por lo que sus propiedades se ven afectadas notablemente.

Como ocurre con otros nanorrefuerzos, las mejoras en las propiedades finales del nanocomposite se lograrán cuando el grafeno se disperse homogéneamente en la matriz polimérica y la carga externa que se aplique se transfiera eficientemente a través de fuertes interacciones en la interfase refuerzo/polímero.

Sin embargo, la naturaleza aromática del grafeno y la alta estabilidad química de los átomos de carbono presentes en su estructura dificulta su dispersión en la mayoría de las matrices termoplásticas, normalmente de naturaleza hidrófila, ya que sólo interactúa eficientemente con un grupo limitado de polímeros que contienen típicamente anillos aromáticos. Esta es la razón por la que estas nanofases son a menudo funcionalizadas para mejorar su interacción con las matrices poliméricas.

El óxido de grafeno se ha utilizado para obtener nanocomposites con polímeros hidrofílicos tales como PVOH [261] y PEO [262]. Como los grupos carboxilo e hidroxilo del GO reaccionan con isocianatos orgánicos, también se ha utilizado este óxido de grafeno modificado con isocianato para obtener nanocomposites con poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y cauchos de estireno-butadieno (SBR) [75]. Otros polímeros a los que se han incorporado grafeno funcionalizado son el PMMA, PVA, PS, PANI, PU, PA6 así como poliésteres como PCL, PET y PLA [75, 81, 263].

### 1.6.1. Nanocomposites híbridos de grafeno

Una estrategia prometedora que se está explorando cada vez más en la literatura para la preparación de nanocomposites basados en grafeno, es el uso de rellenos híbridos, que consisten en grafeno y una segunda nanofase que puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los métodos de preparación de estas nanofases híbridas persiguen mejorar las propiedades finales de las matrices poliméricas.

La combinación de las nanofases puede resultar ventajosa para el producto final ya que sus propiedades finales pueden ser el resultado de efectos aditivos o sinérgicos entre ellas. Además, la estrategia de la hibridación puede contrarrestar algunas de las desventajas de las nanofases, mientras que también puede mejorar las interacciones con la matriz dependiendo del método utilizado en la funcionalización. Por lo tanto, la multifuncionalidad es un parámetro muy importante para la preparación de nanocomposites híbridos ya que las propiedades combinadas de las nanofases pueden conducir a la producción de un nuevo material con un conjunto bastante diverso de propiedades. Además, el costo del producto final puede reducirse, al utilizarse menores contenidos de grafeno.

La unión entre las nanofases individuales juega un papel muy importante en las propiedades fisicoquímicas finales de un nanocomposite reforzado con nanofases híbridas. Se han explorado varias estrategias para aumentar la afinidad entre las nanofases, tales como la funcionalización química, la mezcla en solución, el crecimiento de una nanofase sobre otra, la mezcla mecánica, etc.

Como el grafeno forma aglomerados muy fácilmente debido a su elevada área específica y a las interacciones van der Waals, uno de los métodos que se han explorado para evitar esta aglomeración es la modificación del grafeno con otros nanomateriales. Por supuesto, esto puede tener un costo, ya que la funcionalización del grafeno (o el uso de GO) para mejorar la unión con otros nanomateriales expande los sitios reactivos del grafeno, lo que conduce a la formación de enlaces covalentes significativamente menos fuertes entre la matriz y la nanofase híbrida final.

Investigaciones recientes [264, 265], han revelado que las láminas de GO pueden adsorber nanotubos de carbono de pared múltiple a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  y conseguir dispersiones estables en agua y en disolventes polares. Además, estos nanotubos de carbono actúan como puentes entre las láminas del GO, de manera que la nanoestructura híbrida presenta un efecto sinérgico notable entre las nanofases, que conlleva a una mayor capacitancia, en comparación con las nanofases por separado [266].

Yang et al. [267], han utilizado nanoplaquetas de grafeno (GNP) y nanotubos de carbono de pared múltiple para obtener nuevos nanocomposites híbridos de resina epoxi, demostrando que los nanotubos largos y tortuosos unen las placas de grafeno e inhiben su agregación. Además, observan un notable efecto sinérgico entre las nanoplaquetas y los nanotubos en la mejora de las propiedades mecánicas y la conductividad térmica del nanocomposite obtenido con la nanofase híbrida, con respecto a los nanocomposites preparados con una sola fase.

Chen et al. [268], han investigado la conductividad eléctrica y la eficiencia del blindaje a la interferencia electromagnética de nanocompuestos de polianilina (PANI) preparados con una nanofase híbrida de nanotubos de carbono de pared simple y nanoláminas de grafito

(GNS). El nanocompuesto que contiene el nanorrefuerzo híbrido, presenta un mejor blindaje que los nanocompuestos que contienen solo una nanofase, debido a que el efecto sinérgico de las nanofases forma redes conductoras entre las nanoláminas y los nanotubos en la matriz de PANI, pues los nanotubos puentean las láminas de GNS como alambres conductores.

Recientemente, Jyoti et al. [269], han descrito la mejora en las propiedades dinámico-mecánicas de nanocomposites de ABS basados en nanofases híbridas de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple. En su trabajo, estudian el efecto sinérgico de ambas nanofases sobre las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas de los nanocomposites preparados con nanotubos, con óxido de grafeno reducido o con una nanofase híbrida de nanotubos-óxido de grafeno. El refuerzo híbrido mejora las deficiencias de aglomeración y los problemas de apilamiento que presentan los nanocomposites preparados con las nanofases simples, lo que redundará en una mejora en sus propiedades dinámico-mecánicas.

### 1.6.2. Nanocompuestos híbridos de grafeno/LI

El desarrollo de nanocomposites poliméricos con grafeno y líquidos iónicos como nanofases dispersas es una de las líneas más novedosas de aplicación del grafeno. Las primeras publicaciones datan de 2010 y desde entonces, el número de publicaciones ha crecido de forma exponencial, aunque hasta el momento no haya alcanzado grandes cifras, según los registros en la base de datos *ISI Web of Science* (Figura 1.18).

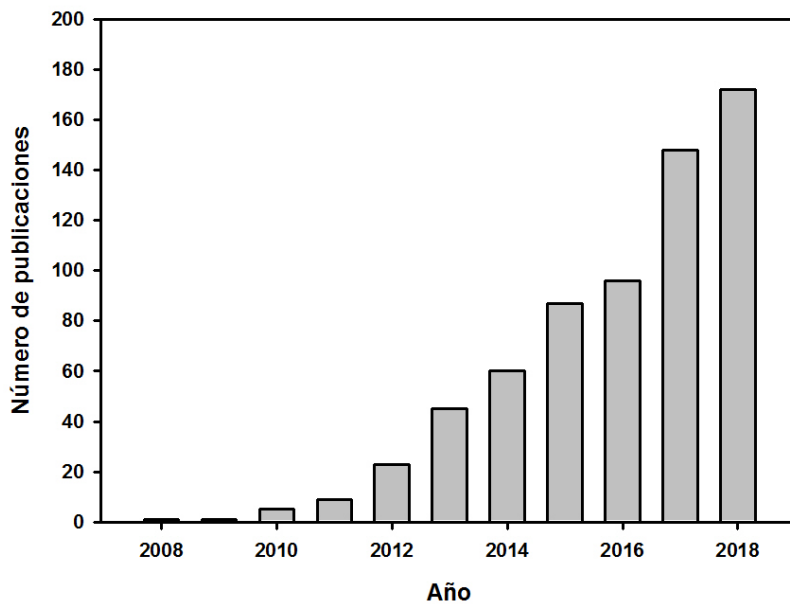


Figura 1.18. Número de publicaciones de nanocomposites poliméricos con grafeno y líquido iónico desde 2008 (Fuente: *Web of Science*).

Durante estos años, aunque los líquidos iónicos derivados de imidazolio han ayudado a la obtención de nanocomposites poliméricos basados en grafeno, suscitando un interés creciente; todavía no se ha realizado ninguna revisión exhaustiva sobre el tema.

Zhou, X.S. et al. [248], demostraron que las láminas de grafeno se dispersaban de forma estable en el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio mediante

funcionalización no covalente. Posteriormente, Yang et al. [270] utilizaron estas láminas de grafeno funcionalizadas con LI como nanorrefuerzo en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA), comprobando que se integraban homogéneamente en la matriz, lo que producía una mejora en la conductividad eléctrica con un bajo umbral de percolación y a grandes aumentos en el módulo de almacenamiento, en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y en la estabilidad térmica del nanocomposite en relación al PMMA puro.

Recientemente se han obtenido nuevos nanocomposites con propiedades mejoradas por adición de grafeno modificado por LI a resina epoxi [193, 271]. Lyu, Q. et al. [272] han utilizado un líquido iónico derivado de imidazolio para modificar la superficie de las láminas de GO mediante un método barato y simple y obtener un refuerzo para incorporarlo a una matriz de resina epoxi. El espacio entre capas de las láminas GO se incrementó por la intercalación del LI, lo que facilitó enormemente la dispersión del óxido de grafeno en solventes orgánicos y en la matriz epoxi. La adición de un 0,4% en peso de óxido de grafeno modificado con el LI produjo un aumento del 12% en la resistencia a la flexión (141,3 MPa), un aumento del 26% en el módulo de flexión (4,69 GPa) y un aumento del 52% en la resistencia al impacto (18,7 kJ/m<sup>2</sup>), en comparación con la resina pura. Además, también se consiguió una mejora en la conductividad térmica y en la estabilidad térmica de los nanocomposites preparados con el GO modificado.

Wang, L. et al. [273] han utilizado un líquido iónico, en concreto el cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio (DMC), para la funcionalización no covalentemente del grafeno en el proceso de reducción del óxido de grafeno (GO). Los resultados mostraron que el DMC modificó con éxito el grafeno a través de la interacción iónica- $\pi$  manteniéndose la integridad de la estructura del grafeno. Además, después del proceso de reducción, algunos grupos hidroxilo se introdujeron en DMC-rGO. Posteriormente, el óxido de grafeno modificado se incorporó a una matriz de poli (alcohol vinílico) (PVA) mediante la técnica de mezcla en solución para fabricar nanocomposites DMC-rGO/PVA. En virtud de las propiedades intrínsecas conseguidas en el DMC-rGO, los nanocomposites obtenidos con la nanofase modificada con líquido iónico presentaron mejoras considerables en las propiedades mecánicas, así como un aumento notable en la estabilidad térmica.

Aunque se ha probado el potencial de estas láminas de grafeno funcionalizado no covalentemente con LI como material de refuerzo de polímeros, sin embargo los estudios sobre el uso de estas nanofases obtenidas mediante funcionalización covalente para desarrollar nanocompuestos poliméricos son pocos y escasos.

Recientemente, Xiong et al. [274] han demostrado que la adición de óxido de grafeno modificado con líquido iónico a una matriz elastomérica de bromobutilo, mejoró la estabilidad térmica de los nanocomposites obtenidos.

En otros trabajos similares [275, 276], también se ha comprobado que la adición de nanofases de carbono modificadas con líquido iónico en matrices poliméricas mejoró las propiedades mecánicas, eléctricas y la estabilidad térmica de los nanocomposites obtenidos, debido a una mejor dispersión de las nanofases modificadas en estas matrices.

## 1.7. Métodos de preparación de nanocomposites

La síntesis y fabricación de nanocomposites son procesos de gran importancia, ya que el método de preparación influye sobre las propiedades finales del material. Dependiendo del nanorrefuerzo y de la aplicación que se quiera dar al producto final se requerirá emplear un método u otro. En la preparación del nanocomposite es de vital importancia la morfología y la dispersión homogénea del nanorrefuerzo en la matriz polimérica, ya que las propiedades y aplicabilidad del material final, van a depender fuertemente de ellas [277]. Son muy numerosos los trabajos que se han realizado para mejorar la exfoliación del grafeno en estas matrices [278-292].

Las propiedades finales de los nanocomposites poliméricos basados en grafeno van a tener una gran dependencia de las condiciones de proceso utilizadas durante su obtención [75, 293]. La presencia de grupos funcionales en las nanofases de grafeno es fundamental para reducir la cantidad de refuerzo y conseguir una buena dispersión y distribución en la matriz polimérica.

El principal problema para la dispersión de los nanorrefuerzos en los polímeros termoplásticos es la elevada viscosidad que provocan en el polímero fundido, por lo que se requiere la utilización de equipos de alta capacidad de mezcla. La obtención de los nanocomposites puede llevarse a cabo mediante una gran variedad de técnicas de procesado e incluso una combinación de varias de ellas. A escala industrial son habituales los métodos de mezclado por cizalla, seguido de extrusión, coextrusión o moldeo por inyección. Igualmente son comunes los métodos de prensado (prensa hidráulica y platos calientes), o extrusión para la obtención de fibras. Mediante estas técnicas se pueden desarrollar piezas de diversas formas y tamaños para componentes estructurales que podrían ser empleados en el sector aeroespacial o de la construcción [255, 294].

En los polímeros termoestables se suele dispersar el nanorrefuerzo mediante diversos métodos (agitación mecánica, ultrasonificación, etc.) antes de la fabricación final del nanocomposite. El procesado final para la obtención del material se puede realizar mediante tecnologías de moldeo en fundido, como por ejemplo moldeo por transferencia de resina asistido por vacío para evitar la presencia de defectos.

Los métodos más ampliamente utilizados para la incorporación de nanofases de carbono en matrices poliméricas son el método de mezcla en disolución [291, 295, 296], el método de mezcla en fase fundida [297, 298], el método de polimerización in-situ [34, 299-302] o bien una combinación de estos.

### 1.7.1. Método de polimerización in-situ

Se trata de un método ampliamente utilizado para la preparación de nanocomposites poliméricos basados en derivados de grafeno, tales como GO y rGO, que implica la incorporación de la nanofase durante la polimerización del monómero para mejorar la dispersión entre ambas fases durante la reacción, dando lugar a una mayor interacción entre el polímero generado y el nanorrefuerzo [257].

La principal ventaja del método es que permite que los monómeros presentes dentro y fuera de las capas intermedias del nanorrefuerzo, al polimerizar promuevan su exfoliación eficiente en hojas individuales en la matriz polimérica [303]. Además, con este método se pueden obtener nanocomposites con hasta un 50% en peso de nanofases. Por el contrario,

una desventaja es la necesidad de que uno o ambos componentes sean modificados superficialmente para lograr una mayor afinidad entre ellos.

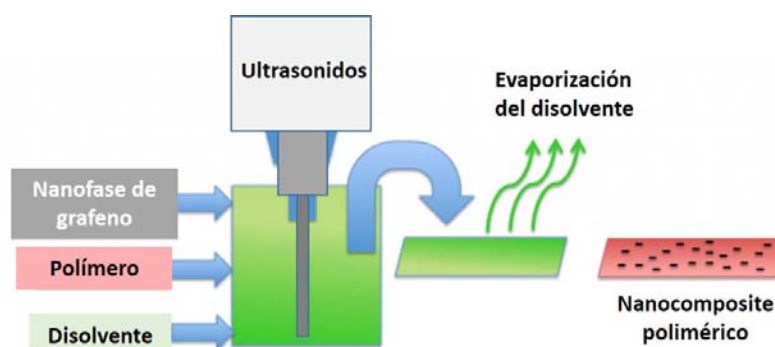
La polimerización in-situ es el proceso utilizado para la preparación de nanocomposites de matrices insolubles y térmicamente inestables, que no pueden ser procesadas por los métodos de mezcla en disolución o en fase fundida.

Este método se ha aplicado extensamente para obtener nanocomposites de resina epoxi [272, 304-308]. Otros ejemplos de nanocomposites que se han obtenido con este método, incluyen matrices de PE [309, 310], PP [311-316], PS [282, 317-320], PMMA [321], PANI [322], PA6 [323], PI [324-326] y silicona [257].

### 1.7.2. Método de mezcla en disolución

Es uno de los métodos más utilizado para preparar nanocomposites poliméricos basados en grafeno, ya que es generalmente con el que se alcanza una óptima dispersión, estando especialmente indicado para matrices poliméricas de alto peso molecular. Se trata de un método muy simple y que no requiere de equipos especializados. Consiste en mezclar el polímero disuelto con el nanorrefuerzo mediante agitación y evaporar posteriormente el disolvente.

El proceso consta de tres etapas (Figura 1.19). En una primera etapa se dispersa la nanofase de grafeno en el disolvente y se mezcla con el polímero (a temperatura ambiente o temperatura elevada) con la ayuda de ultrasonidos. Posteriormente la dispersión resultante se extiende sobre una superficie adecuada para que se produzca la evaporación del disolvente, obteniendo un film del nanocomposite que se lava y seca para eliminar cualquier resto del disolvente.



*Figura 1.19. Esquema del método de mezcla en disolución.*

Este procedimiento ha sido muy empleado en la preparación de nanocomposites basados en grafeno, aunque la presencia de trazas de disolvente tras la evaporación, en algunas ocasiones conlleva a una plastificación del material final. Por otro lado, la mezcla en disolución ayuda a mejorar la dispersión separando las láminas de las nanofases en capas individuales. Esta técnica permite el empleo de diferentes disolventes (acuosos u orgánicos), teniendo en cuenta la dispersabilidad de la nanofase y la solubilidad del polímero en el disolvente.

El proceso ha sido ampliamente utilizado debido a que la mezcla vigorosa de las nanofases de grafeno y del polímero en el disolvente aumenta significativamente la distribución y

dispersión de estas. Además, es rápido, fácil de aplicar y se consigue un alto control sobre el comportamiento de los componentes. Sin embargo, las principales desventajas de este método radican en el uso de grandes cantidades de disolvente y en los problemas de agregación de las nanofases que aparecen durante las etapas de mezcla y la posterior evaporación del disolvente [75, 327].

Con este método se han preparado nanocomposites de LDPE con grafeno funcionalizado con dodecil amina, utilizando xilano como disolvente, observando un aumento de la estabilidad térmica, de la temperatura de cristalización y en las propiedades barrera frente a gases, en los nanocomposites obtenidos [328]. También se ha utilizado para obtener nanocomposites de PVOH [329], PMMA [295], PC [330], PCL [331] y PU [332]. Son numerosos los trabajos sobre las mejoras que se consiguen en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de HDPE [303, 333-337] y PP [287, 338] mediante la incorporación de nanofases de carbono, usando el método de mezcla en disolución.

### 1.7.3. Método de mezcla en fase fundida

Este método es reconocido como el más práctico y puede ser fácilmente adaptado para la obtención de nanocomposites poliméricos basados en grafeno, debido a su bajo coste y simplicidad, lo que facilitaría una producción a gran escala para aplicaciones comerciales. Además, es un proceso libre de disolventes y por tanto respetuoso con el medio ambiente.

En el proceso, la nanofase de grafeno y el polímero se introducen en la extrusora a través de un sistema de alimentación (*feeder*) y se aplica una elevada velocidad de cizalla para dispersar las nanofases en la matriz polimérica previamente fundida, mediante técnicas de mezcla convencionales tales como una extrusora de doble husillo [297, 339-348]. Este método permite que las nanofases de grafeno sean exfoliadas en la masa viscosa de la matriz polimérica suprimiendo las interacciones superficiales y favoreciendo la dispersión de los componentes (Figura 1.20).

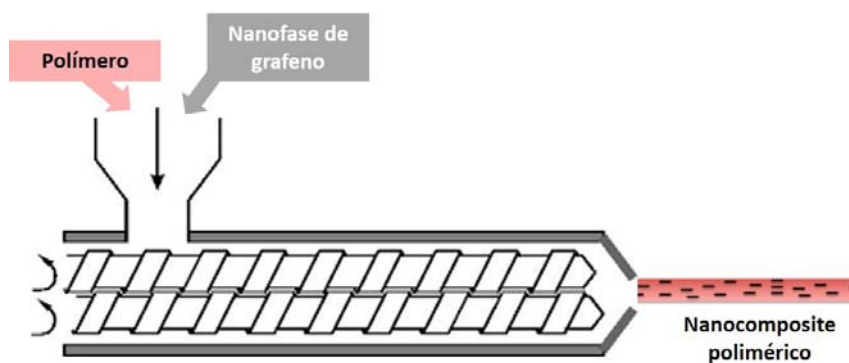


Figura 1.20. Esquema del método de mezcla en fase fundida.

Sin embargo, las altas temperaturas que se requieren para el procesamiento pueden fragmentar las láminas de grafeno, disminuyendo significativamente la relación de aspecto, además de los problemas que aparecen a la hora de incorporar estas nanofases a las matrices, debido a la elevada área superficial que presentan, lo que hace muy difícil evitar su aglomeración y conseguir una buena dispersión y distribución.

Además, la preparación mediante fusión de estos nanocomposites puede resultar difícil, dado que en algunos termoplásticos que deben procesarse a temperaturas relativamente

altas y que además deban mantener una alta viscosidad durante la fusión, puede ser problemático la adición de una nanofase que puede aumentar aún más la viscosidad de la mezcla fundida [349, 350].

En los polímeros termoplásticos semicristalinos, cuyas propiedades dependen de su grado de cristalinidad, la cristalización del polímero que ocurre en la superficie de la nanofase, como las fibras de carbono [351, 352] y nanotubos de carbono [353], promueve una buena adherencia de la matriz con el nanorrefuerzo, lo que incrementa sus propiedades mecánicas.

Aunque son muy numerosas las publicaciones que tratan sobre el empleo de nanofases basadas en grafeno funcionalizadas para la preparación de nanocomposites poliméricos obtenidos por intercalación en solución, son bastantes más reducidas las que tratan sobre los otros dos métodos empleados para la dispersión del grafeno en las matrices poliméricas, tales como la polimerización in-situ y la intercalación en fase fundida.

De la misma manera, si bien podemos encontrar numerosos trabajos de revisión sobre nanocomposites poliméricos de PE (LDPE), HDPE, PP, PS, PMMA, PA6, poliésteres y PC basados en nanotubos de carbono [12, 354-356], son muy escasos los trabajos que tratan exclusivamente sobre el proceso de mezcla fundida de nanofases de grafeno en polímeros, es decir, sin una etapa previa de mezcla por solución [345, 357-360]. Además, en ninguno de estos trabajos se consiguen grados significativos de refuerzo en la matriz polimérica con fracciones volumétricas por debajo del 1% [361]. Algunos ejemplos de la aplicación de este método para la obtención de nanocomposites poliméricos basados en grafeno incluyen matrices de PP [297], PS [318] y PET [362].

El altísimo precio de las nanofases de grafeno, la baja estabilidad térmica de la mayoría del grafeno modificado químicamente y la dificultad para dispersar dichas nanofases en las matrices poliméricas, han dificultado su empleo. Además, el empleo de elevadas velocidades de cizalla para mejorar la dispersión del grafeno en la matriz puede causar pandeo, laminado o acortamiento de las hojas de grafeno, reduciendo así su relación de aspecto [363].

Como en el presente trabajo se ha utilizado una microextrusora para preparar los nuevos nanocomposites de PMMA, a continuación se hará una revisión específica sobre este método de mezcla en fase fundida.

## **1.8. Procesado de nanocomposites mediante extrusión**

El procesado de los termoplásticos se realiza principalmente por extrusión pues permite fundir fácilmente el polímero, aportando un alto valor de energía durante un periodo de tiempo muy corto. Debido al suministro de calor y a la energía generada por la fricción entre los tornillos, la masa fundida se reblandece y se fuerza a salir a través de una boquilla [364]. Durante todo el proceso, la masa puede ser comprimida, mezclada, plastificada, homogeneizada, transformada químicamente y desgasificada [365, 366].

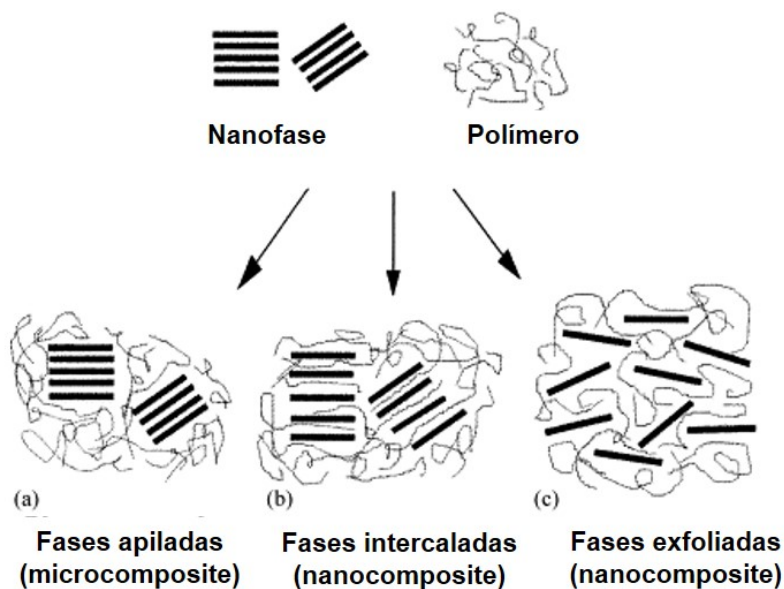
Las propiedades finales del nanocomposite van a depender del grado de homogeneidad del nanorrefuerzo en el material, es decir, si se logra un buen grado de dispersión y si se consigue una adecuada adhesión interfacial [263, 367]. Además, un buen control en la dispersión de la nanofase hace que con bajos contenidos de ésta se consigan grandes mejoras, por ejemplo alcanzando la percolación reológica o eléctrica. La presencia de



agregados en el material hace que no se consiga el efecto deseado en la mejora de propiedades, pudiendo llegar a empeorar las propiedades de los materiales de partida.

Como se ha comentado con anterioridad, para mejorar la dispersión de las nanofases en la matriz, en los últimos años se está optando por la modificación superficial de estas nanofases [368, 369], lo que permite establecer una mejor interacción con la matriz en la región interfacial. Numerosos autores han investigado la interacción interfacial de los nanotubos de carbono y grafeno con la matriz polimérica [370, 371].

El grafeno presenta una alta relación superficie/volumen, por lo que se establece una alta eficiencia de unión entre el nanorrefuerzo y la matriz. Generalmente, los estudios han demostrado que cuando las nanofases en capas, como el grafeno, se utilizan como nanorrefuerzos en nanocomposites poliméricos, estas nanofases se pueden encontrar apiladas, intercaladas o exfoliadas [81, 372], como se muestra en la Figura 1.21.



*Figura 1.21. Esquema representativo de los tres estados posibles en los que se puede encontrar la nanofase en una matriz polimérica.*

Cuando las cadenas de polímero no pueden intercalarse entre las láminas de grafeno se forma un compuesto de fases separadas con grandes aglomerados de láminas de grafeno apiladas [373] (Fig. 1.21.a). En la estructura exfoliada (Fig. 1.21.c) las láminas de grafeno exfoliado presentan el mayor contacto interfacial posible con la matriz de polímero, ya que el grafeno desarrolla una superficie curva arrugada que aumenta los puntos de anclaje con las cadenas poliméricas [374], lo que mejora significativamente las propiedades mecánicas del nanocomposite. Sin embargo, estas arrugas pueden reducir las propiedades intrínsecas del grafeno, como el comportamiento térmico y eléctrico, debido a la reducción de su relación de aspecto [375].

Si se pretenden obtener nanocomposites exfoliados, la calidad de la dispersión depende principalmente de la extrusora y de la configuración del tornillo [376]. La exfoliación se favorece con altas velocidades de cizalla [377], mientras que largos tiempos de residencia proporciona una mejor dispersión [376]. Además, se ha demostrado que la posición por la que se introduce la carga es otro factor muy importante a tener en cuenta [378].

Sin embargo, el factor principal para conseguir una buena dispersión o exfoliación reside en la afinidad termodinámica entre la nanofase y la matriz polimérica. Cuando las interacciones atractivas entre la matriz y la nanofase son insuficientes, se alcanza la intercalación (Fig. 1.21.b), pero no la exfoliación, ya que ésta requiere de interacciones atractivas fuertes [379].

Se ha utilizado este método de extrusión para la exfoliación de óxido de grafeno reducido en varias matrices poliméricas de diferente polaridad (SAN, PA6 y PC), obteniendo nanocomposites termoplásticos con la nanofase uniformemente distribuida [127].

Kim et al. [301] han empleado este método para preparar nanocomposites de grafeno/TPU, utilizando un extrusor de doble husillo. El umbral de percolación para estos nanocomposites se obtiene para un contenido de grafeno reducido (rGO) ligeramente superior al 0,5% en volumen, que es superior al valor obtenido para los mismos nanocomposites preparados mediante polimerización in-situ.

Zhang et al. [343] han dispersado con éxito rGO en polietilentreftalato (PET) mediante mezcla en estado fundido utilizando una extrusora Brabender. Las láminas de grafeno se dispersaron homogéneamente en la matriz de PET sin la aparición de ningún aglomerado grande, lo que puede deberse a la buena interacción entre los grupos funcionales hidroxilo presentes en la superficie de la nanofase y los grupos carboxilo y ésteres polares presentes en la estructura del PET.

Steurer et al. [127] han utilizado una técnica combinada para obtener nuevos nanocomposites de rGO en distintas matrices poliméricas: PP, PC, PA6 y SAN. En primer lugar, prepararon mezclas en disolución de rGO con cada polímero, utilizando los disolventes adecuados en cada caso, para obtener los nanocomposites homogéneos, que tras secarse, se procesaron en estado fundido con la ayuda de una microextrusora de doble husillo. Todas las muestras se procesaron a 100 rpm durante tres minutos. La temperatura de mezcla en fusión fue de 210°C para SAN y PP, 250°C para PA6 y 280°C para PC. Los umbrales de percolación ocurrieron a 4%, 2,5%, 5% y 7,5% en peso para SAN, PC, PP y PA6, respectivamente.

En el caso de las matrices de PC y PP los umbrales de percolación son los mismos que los obtenidos para los nanocomposites preparados con nanotubos de carbono de pared múltiple, mientras que para los nanocomposites de SAN y PA6 los umbrales de percolación obtenidos son significativamente más bajos.

### **1.8.1. Mezcla distributiva y mezcla dispersiva**

La mezcla del polímero fundido con las nanofases utilizadas se realiza mediante una serie de elementos de mezcla y amasado adecuados dispuestos en el husillo en una cantidad y configuración determinada. Las propiedades de los nanocomposites obtenidos van a depender en gran medida de la uniformidad del producto final.

Por mezclado se entiende aquella operación destinada a reducir la heterogeneidad de un sistema, cambiando la distribución de dos o más componentes que inicialmente se encuentran segregados, hasta conseguir una adecuada distribución de ambos. Desde el punto de vista físico, la mezcla de los aditivos con el polímero fundido puede ser de dos tipos: mezcla distributiva y mezcla dispersiva.

La mezcla distributiva (Figura 1.22) se refiere a la homogeneización, reparto uniforme o distribución espacial de los aditivos en la matriz del polímero fundido. Esta mezcla ocurre fundamentalmente por partición, desplazamiento de capas de fluido y recombinación de las mismas en régimen laminar. Este tipo de mezclado en el extrusor es tanto más eficiente cuanto menor sea la distancia de husillo necesaria para la homogeneización completa, de ahí las distintas geometrías usadas en los diferentes elementos de husillo diseñados para este tipo de mezcla.

Sus principales características son:

- ✓ Requiere poco aporte energético
- ✓ No hay cambio de tamaño en el material, solo de posición.
- ✓ Una buena dispersión del aditivo requiere de mezcla distributiva para homogeneizar el material disperso.

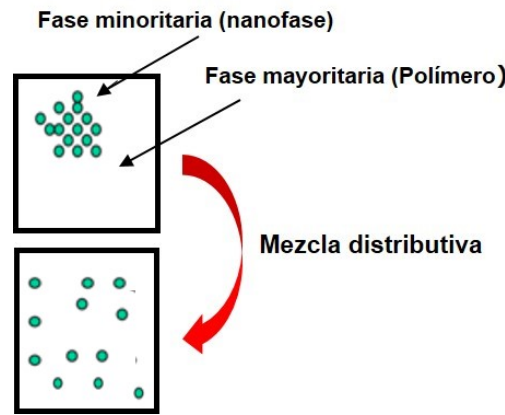


Figura 1.22. Esquema de mezcla distributiva.

La mezcla dispersiva se refiere al proceso continuado de ruptura y disminución del tamaño de partícula y/o aglomerados de aditivos o gotas de líquido, para producir una estructura física determinada. Esta estructura física característica o textura, se denomina morfología y es la responsable de las propiedades físicas del producto final.

Para conseguir esta mezcla hay que alcanzar unas tensiones críticas por debajo de las cuales la dispersión no tiene lugar. Estas tensiones se producen por cizallamiento o cortadura y extensión/compresión del polímero fundido. Una partícula sólida en el seno de un polímero fundido sometido a un campo de tensiones, debido a las diferentes velocidades, rota además de soportar la carga debida a las tensiones de cortadura y extensionales, lo que provoca una carga cíclica que favorece su fractura por fatiga [380] (Figura 1.23).

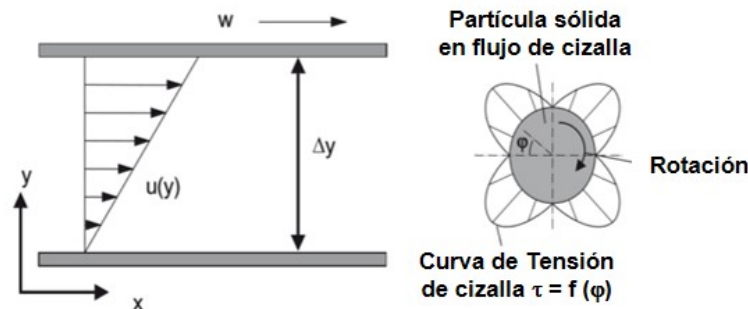


Figura 1.23. Partícula sólida en un campo de tensiones cortantes: Rotación y carga cíclica.

El tiempo de residencia también influye en este tipo de mezcla, de forma que a mayor duración de la carga, mayor mezcla dispersiva. Las curvas representativas de iso-calidad de mezcla dispersiva se hacen asintóticas con el tiempo de residencia, de manera que para tensiones de cortadura mayores al valor asintótico se pueden obtener los mismos resultados de mezcla, intercambiando tiempo de residencia por magnitud de tensión cortante o viceversa.

En un extrusor, este tipo de tensiones cortantes y extensionales (compresión- expansión) se consiguen por la acción de los elementos de husillo especialmente diseñados “*Kneading blocks*” y con las dimensiones adecuadas, para que el material polimérico fundido procesado por los mismos las experimente, además de avanzar hacia la siguiente zona de extrusión de forma más o menos intensa.

Las características principales de la mezcla dispersiva son:

- ✓ Requiere aporte energético significativo.
- ✓ La energía se aporta mediante la tensiones cortante o de cizalladura “*Shear stress*” y extensionales (tracción /compresión) aplicadas al material.
- ✓ La tensión de cizalladura depende de la velocidad de cizalla y la viscosidad, siendo esta:  $\text{Esfuerzo de cizalla} = \text{Velocidad de cizalla} \times \text{Viscosidad}$ .

De acuerdo con lo comentado, la mezcla dispersiva (Figura 1.24) mejora con la velocidad de cizalla y la viscosidad.

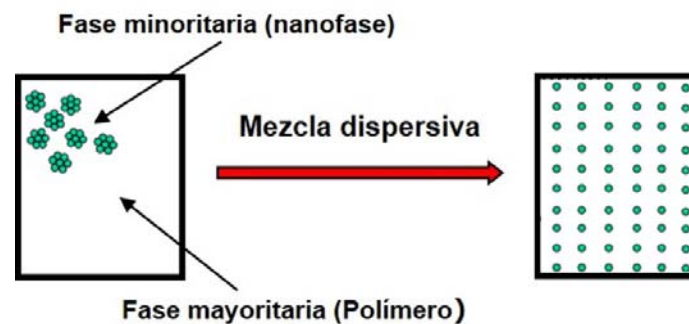


Figura 1.24. Esquema de mezcla dispersiva.

Una operación de mezclado efectiva, en particular para las nanofases utilizadas en la presente tesis, implica tanto una buena mezcla distributiva como dispersiva para así poder deshacer y homogeneizar tanto como sea posible los aglomerados típicos que forman estos nanoaditivos en la matriz polimérica.

### 1.8.2. Estudio de las variables y optimización del proceso

La extrusión de plástico es aún hoy día un proceso desafiante para muchos fabricantes e investigadores que intentan mejorar la calidad de las piezas extruidas, reducir los tiempos de producción y los costes asociados al proceso. La complejidad del proceso de extrusión y la gran cantidad de parámetros que intervienen conlleva una gran dificultad para su control.

En general, las principales causas de los problemas de calidad que aparecen en las piezas extruidas están relacionados bien con el material o con el desconocimiento del proceso. Por

tanto, la determinación de los parámetros óptimos del proceso de extrusión va a influir decisivamente en la productividad, la calidad y los costes de producción.

Estos parámetros de extrusión a su vez se subdividen en los denominados parámetros de máquina (básicamente la selección del extrusor) y los parámetros de procesado (los parámetros de operación de la máquina seleccionada).

Desde el punto de vista del proceso, los parámetros de máquina fundamentales son el volumen libre del husillo, su configuración, la relación  $L/D$  y la geometría de la matriz, mientras que los parámetros de procesado son el caudal de alimentación, la velocidad de giro del husillo y las temperaturas del cilindro.

La selección de estos parámetros provoca un efecto sobre el material (cizallamiento, extensión/compresión y calentamiento), que determina a su vez los valores de otras variables, denominadas “parámetros o variables clave de extrusión” las cuales afectan directamente a la estructura molecular y que son fundamentalmente la energía mecánica específica y la temperatura del material fundido, además de la distribución de tiempos de residencia y la elevación de presión ejercida por el material fundido, las cuales están íntimamente relacionadas con las anteriores.

Mientras que las variables de extrusión son específicas de la máquina elegida y son difíciles de correlacionar con las propiedades físicas del material, las variables clave de extrusión suelen correlacionarse bastante bien con las propiedades físicas (mecánicas, reológicas, eléctricas, químicas, ópticas, etc.) y al ser independientes de la máquina utilizada, permiten comparar el efecto sobre el material de máquinas distintas, de ahí que se utilicen éstas a la hora de realizar diseños experimentales para ver su efecto sobre las propiedades físicas.

Hasta hace unos pocos años, los ingenieros de producción han utilizado la estrategia de un-factor-por-vez (OFAT), conocida como método científico, que consiste en ir modificando cada vez un solo factor (variable) y distinguir los efectos que tiene cada factor por separado sobre la respuesta. Esta estrategia, a pesar de ser la más utilizada por las empresas, es ineficiente para determinar el ajuste óptimo de los parámetros de proceso en el escenario global actual, debido a la creciente complejidad del diseño del producto y al requisito de características de calidad de respuesta múltiple.

Muy pocos investigadores han intentado determinar estos parámetros claves de extrusión para obtener una calidad constante de las piezas extruidas. Con la reciente aparición en el mercado de nuevas extrusoras de tamaño reducido, se hace viable la obtención de estos nuevos nanocomposites en matrices termoplásticas mediante la incorporación de cantidades muy pequeñas de estas nanofases.

Aunque son muy numerosas las referencias bibliográficas sobre la fabricación de nanocomposites de matrices poliméricas reforzadas con refuerzos de tamaño nanométrico (nanoarcillas, nanotubos, grafeno, etc.) son muy escasas las que discuten la influencia de las condiciones del proceso de extrusión sobre la estructura de los nanocomposites durante la etapa de fusión [381-388], con el fin de establecer estrategias que permitan obtener nanocomposites altamente exfoliados.

Un aspecto importante del proceso en estado fundido es la etapa de mezcla, donde se rompen los aglomerados de las nanofases hasta conseguir láminas individuales. En este

sentido, varios estudios han revelado que el estado de dispersión de los nanocomposites es sensible a la velocidad de cizalla y al tiempo de residencia [376, 389-394].

La posibilidad de configurar los tornillos de extrusión con distintos tipos de elementos (transporte, de retorno, mezcladores, bloques de amasado, etc.) permite variar las propiedades del flujo y algunos parámetros del proceso, tales como la relación de llenado, la velocidad de cizalla y el tiempo de residencia, lo que va a influir en la distribución y dispersión de las nanofases de grafeno en la matriz polimérica.

En comparación con los otros métodos utilizados, el método de mezcla fundida mediante procesos continuos revela nuevos desafíos. El tiempo de residencia del polímero fundido durante la extrusión de doble husillo es una función compleja que depende de la velocidad de rotación del tornillo, del caudal de alimentación y de la configuración del tornillo, por lo que no se puede ajustar independientemente, como en el caso de equipos de mezcla discontinuos a pequeña escala. La interacción entre los diferentes parámetros de procesamiento conduce a funciones complejas de las condiciones de corte y del tiempo de residencia, que afectan a la dispersión de las nanofases.

Por esta razón, para estudiar las relaciones entre las variables del proceso de extrusión y las propiedades de los nanocomposites obtenidos, se necesitan parámetros que se puedan cuantificar de manera fácil. Uno de estos parámetros que se utiliza y que se ha seleccionado para este estudio, es la energía mecánica específica (SME) [395, 396] ya que tanto el proceso de extrusión como el rendimiento del tornillo pueden estar caracterizados por el valor de la SME. Además, es un parámetro que puede correlacionarse con las características de calidad del producto final y es válida independientemente del tamaño del extrusor.

La energía mecánica específica (SME) es una medida de la cantidad de energía mecánica por unidad de masa que se transfiere al material durante la extrusión. Representa aproximadamente el 90% de la energía total aportada al material, procede del motor eléctrico del extrusor y es transmitida al material a través de los husillos mediante cizallamiento. El resto (10%) es energía térmica aportada por los elementos calefactores instalados en el cilindro del extrusor, ya que aunque estos estén a alta temperatura hay muchas zonas del tornillo parcialmente llenas y el tiempo de residencia es pequeño.

Esta SME influye en la fusión y la interacción entre los componentes del nanocomposite. Además, las propiedades mecánicas o térmicas del nanocomposite obtenido dependen de la SME, especialmente después de enfriar el producto a temperatura ambiente.

Domenech et al. [397, 398] han demostrado cómo la energía mecánica específica (SME) puede utilizarse para describir la influencia que ciertos parámetros de extrusión, como la velocidad de rotación del tornillo, el caudal de alimentación y la temperatura del cilindro, tienen sobre la dispersión de nanoarcillas en matrices de polipropileno. Villmow [399], ha utilizado también este parámetro, para correlacionar los valores de SME con la dispersión de nanotubos de carbono de pared múltiple en nanocomposites de policaprolactona (PCL).

Estudios recientes, utilizan la SME para investigar el impacto de las condiciones de operación en la extensión de la mezcla aditiva durante la extrusión de polímeros termoplásticos [400] y para predecir la estabilidad física de dispersiones sólidas amorfas obtenidas mediante extrusión en caliente [401, 402].

### 1.8.3. Diseño de experimentos

En 1920, el estadístico inglés Sir Ronald Fisher estudió por primera vez el efecto de múltiples variables simultáneamente y desarrolló una poderosa técnica estadística, conocida como Diseño de Experimentos (DOE) [403], una excelente herramienta que consiste en realizar una serie de pruebas en las que se inducen cambios deliberados en las variables de entrada (factores) de un proceso, de manera que es posible observar e identificar las causas de los cambios en una o varias variables de salida (respuestas).

El DOE es altamente efectivo para aquellos procesos cuyo rendimiento se ve afectado por varios factores. Con esta técnica se puede conseguir mejorar el rendimiento de un proceso, reducir su variabilidad o los costes de producción.

Cada tipo de diseño tiene su aplicación recomendada. Los experimentos factoriales se emplean en todos los campos de la investigación, son muy útiles en investigaciones exploratorias en las que poco se sabe sobre muchos factores, y muy frecuentemente se utilizan en investigaciones comparativas.

Los experimentos factoriales se diferencian por el número de factores (variables) a estudiar y el número de niveles (valores) por factor, pudiendo tener  $2 \times 2$ ,  $2 \times 3$ ,  $2 \times 4$ , ...,  $3 \times 2$ ,  $3 \times 3$ ,  $3 \times 4$ , ...,  $4 \times 2$ ,  $4 \times 3$ ,  $4 \times 4$ , etc., donde el primer número indica el número de factores y el segundo, los niveles por factor. En estos experimentos el número de ensayos aumenta de manera considerable con el número de factores y de niveles por factor, de manera que en la práctica es muy raro utilizar diseños factoriales completos con más de cinco factores por la gran cantidad de ensayos necesarios a realizar [404, 405].

Un camino alternativo son los llamados diseños factoriales fraccionados en los que se reduce el número de experimentos seleccionando sólo un pequeño conjunto de todas las posibles combinaciones experimentales. En estos diseños se supone que muchas de las interacciones entre factores son nulas, lo que permite estudiar el efecto de un número elevado de factores con un número relativamente pequeño de ensayos (diseño en cuadrado latino donde se suponen nulas todas las interacciones, de forma que 3 factores de  $k$  niveles serían  $k^2$  ensayos frente a los  $k^3$  ensayos que se obtendrían en el diseño factorial completo).

A nivel industrial, donde es usual la existencia de muchos factores que afectan a la respuesta y además suele haber numerosas restricciones de tiempo, de recursos o de otra índole, una estrategia más atractiva es usar una técnica secuencial en la que, en una primera etapa, se hace un cribado de factores que posteriormente se siguen estudiando en etapas posteriores.

Los diseños factoriales  $2^k$  son diseños en los que se trabaja con  $k$  factores, todos ellos con 2 niveles (+ y -) y son adecuados para el tipo de problemas descritos, ya que permiten trabajar con un número elevado de factores y son válidos para estrategias secuenciales. Si el número de factores  $k$  es grande, el número de observaciones que necesita un diseño factorial  $2^k$  también es muy elevado ( $n = 2^k$ ) [406] por lo que, como ya se ha comentado, se usan experimentos factoriales fraccionados a 2 niveles ( $2^{k-p}$ ). Estos mantienen su ortogonalidad (su producto escalar es cero, lo que garantiza que cada efecto principal e interacción se pueda estimar de forma independiente) y se suponen nulas las interacciones de orden alto (se confunden con los efectos simples), por lo que para su estudio solo se necesitan  $2^{k-p}$  observaciones.

Los diseños de superficie de respuesta (RSM) son un conjunto de técnicas estadísticas y matemáticas avanzadas de diseño de experimentos que ayudan a entender mejor la respuesta y se utilizan con frecuencia para ajustar los modelos después de haber determinado los factores importantes utilizando los diseños factoriales, especialmente si se sospecha que existe curvatura en la superficie de respuesta. La metodología RSM también proporciona un mejor análisis de las interacciones entre las variables que otros métodos de diseño experimental, de manera que su utilización proporciona una información más precisa y completa, con un número mínimo de experimentos.

Los diseños de mezcla son una clase especial de experimentos de superficie de respuesta en la que el producto bajo investigación consta de varios componentes o ingredientes. Los diseños para estos experimentos son útiles, porque muchas actividades de diseño y desarrollo en situaciones industriales involucran formulaciones o mezclas. En estas situaciones, la respuesta depende de las proporciones de los diferentes ingredientes de la mezcla.

El diseño de Taguchi es un experimento diseñado para elegir un producto o un proceso que funciona más uniformemente en el entorno de operación. En estos diseños no todos los factores que originan variabilidad se pueden controlar. Estos factores incontrolables se denominan factores de ruido.

Los diseños de Taguchi intentan identificar los factores controlables (factores de control) que minimizan el efecto de los factores de ruido. Durante el experimento, se manipulan factores de ruido para hacer que se produzca variabilidad y luego se determina la configuración óptima de los factores de control para que el proceso o producto sea robusto o resistente a la variación de los factores de ruido. Un producto diseñado con esta meta tendrá un desempeño más consistente, independientemente del entorno en el cual se utilice.

Como se ha comentado anteriormente, para reducir el número de experimentos a un nivel práctico, el enfoque de Taguchi se inserta en la ciencia del DOE seleccionando solo un pequeño conjunto de matrices ortogonales (OA), a partir de todas las posibles combinaciones experimentales, que incluye todas las combinaciones independientes de los factores elegidos [407].

En todo DOE es importante distinguir entre las mediciones de repetición y de réplica. Las mediciones de réplica son múltiples mediciones de la respuesta tomadas con la misma combinación de valores de configuración de los factores. Las mediciones de repetición se toman durante la misma ejecución experimental o en ejecuciones consecutivas, mientras que las mediciones de réplica se toman durante ejecuciones experimentales idénticas pero separadas, que suelen estar aleatorizadas.

La aleatorización es una técnica utilizada para equilibrar el efecto de las condiciones externas o no controlables que pueden influir en los resultados de un experimento. Al aleatorizar el orden en el que se realizan las ejecuciones experimentales, se reduce la probabilidad de que las diferencias en los materiales o en las condiciones del experimento influyan considerablemente en los resultados. La aleatorización también permite estimar la variación inherente de los materiales y de las condiciones, de manera que se puedan hacer inferencias estadísticas válidas en base a los datos del experimento.



### 1.8.4. Método de Taguchi y ANOVA

La Metodología de Taguchi es una metodología de diseño experimental que pretende conseguir que un producto o proceso funcione de manera más consistente en el entorno operativo. Los diseños de Taguchi reconocen que no todos los factores que causan la variabilidad pueden controlarse en la práctica. Estos factores incontrolables se denominan factores de ruido. Los diseños de Taguchi intentan identificar factores controlables (factores de control) que minimizan el efecto de los factores de ruido. Durante la experimentación, manipula los factores de ruido para obligar a que se produzca la variabilidad y, a continuación, encuentra la configuración óptima del factor de control que hace que el proceso o producto sea robusto o resistente a la variación de los factores de ruido.

El método de Taguchi [408] utiliza un diseño de matrices ortogonales para estudiar todo el espacio de parámetros con un pequeño número experimentos. Los resultados experimentales, a continuación, se transforman en una señal-ruido (S/N), que se utiliza para medir las características de calidad que se desvían de los valores deseados. Por lo general, hay tres categorías de característica de calidad en el análisis de la S/N: a) Cuanto menor mejor, b) Cuanto mayor mejor y c) El nominal es el mejor.

Independientemente de la categoría de la característica de calidad, una mayor relación de S/N corresponde a una mejor característica de calidad. Por lo tanto, el nivel óptimo de los parámetros del proceso es el nivel de mayor S/N.

El análisis de varianza (ANOVA) es el método estadístico más común aplicado a los resultados obtenidos en un diseño factorial de experimentos, para determinar los parámetros de proceso que son estadísticamente significativos. El efecto de un factor representa la variación de la respuesta de interés del proceso que varía los niveles del mismo factor. ANOVA calcula la cantidad llamada suma de cuadrados, grados de libertad, varianza y razón de varianza y los organiza en un formato estándar [409]. ANOVA utiliza un *F-test* para determinar los factores estadísticamente significativos dentro del intervalo de confianza examinado. Con el S/N y ANOVA, se puede predecir la combinación óptima de los parámetros del proceso.

Cualquier diseño de parámetros del método Taguchi debe incluir los siguientes pasos:

- ✓ La identificación de las características de calidad y el diseño de parámetros que van a ser evaluados.
- ✓ La determinación del número de niveles de los parámetros de diseño y posibles interacciones entre ellos.
- ✓ La selección de la matriz ortogonal apropiada y asignación de los parámetros de diseño de la matriz ortogonal.
- ✓ La realización de los experimentos sobre la base de la disposición de la matriz ortogonal.
- ✓ El análisis de los resultados utilizando el S/N y ANOVA.
- ✓ La selección de los niveles óptimos de los parámetros de diseño.
- ✓ La verificación de los parámetros de diseño óptimos a través del experimento de confirmación.

Por lo tanto, se pueden alcanzar tres objetivos a través del diseño de parámetros del método Taguchi, es decir: la determinación de los parámetros de diseño óptimos para un

proceso o una producto, la estimación de la contribución de cada parámetro de diseño sobre las características de calidad y la predicción de las características de calidad basada en el diseño óptimo de parámetros [410].

A pesar de las ventajas señaladas, esta metodología planteada por Taguchi también presenta algunas controversias. Una de las críticas se basa en la confusión de efectos que se produce en los diseños ortogonales fraccionarios que utiliza. Debido al elevado número de factores en relación con el número de tríadas, los tratamientos dados por las diferentes combinaciones de factores no se pueden estudiar en profundidad. Otro inconveniente de esta metodología es que las razones señal-ruido utilizadas no siempre proporcionan los resultados deseados. En algunos casos, se puede comprobar que no es eficiente con el uso de datos experimentales.

A pesar de los inconvenientes señalados, la filosofía de Taguchi ha tenido una fuerte influencia en el uso de la técnica de diseño de experimentos en el ámbito de la ingeniería de la calidad. Aunque las herramientas o los elementos estadísticos utilizados en la metodología de Taguchi no son óptimos, suponen un gran avance en la mejora de la calidad y en la aplicación de las técnicas de diseño de experimentos en este contexto.

Dado que son muchos los parámetros del proceso que tienen una influencia directa en los materiales procesados, el método de Taguchi es una herramienta útil para investigar el efecto de múltiples variables sobre las propiedades de estos materiales. Así, recientemente este método, combinado con ANOVA se ha aplicado con éxito para la optimización de los parámetros de varios procesos industriales, tales como la producción de recubrimientos metálicos sobre materiales compuestos [411], la fabricación de juntas híbridas de plástico y metal para aplicaciones en dispositivos médicos [412], la síntesis de nanopartículas de ZnO con tamaño mínimo [413], el análisis tribológico de fibras compuestas [414] y en el procesamiento de materiales plásticos [415, 416].

Se utiliza comúnmente en la industria de inyección de plástico como una sólida técnica de optimización para aplicaciones que van desde el diseño del producto al diseño del molde y desde la selección óptima del material hasta la optimización de los parámetros del proceso de inyección [417-421].

Villmow et al. [422] han estudiado la influencia de los parámetros de inyección sobre la resistividad eléctrica de nanocomposites de polipropileno (PP) y nanotubos de carbono utilizando un diseño factorial de cuatro factores: presión, velocidad de inyección, temperatura del molde y temperatura de fusión. La muestra obtenida con la menor temperatura de fusión y la mayor velocidad de inyección mostró una mejor dispersión de los nanotubos de carbono en comparación con las piezas inyectadas a baja velocidad y alta temperatura de fusión [422].

Chandra et al. [423] en su trabajo de preparación de un nanocomposite de PC con nanotubos de carbono, para conseguir una distribución homogénea de nanotubos y alcanzar una alta conductividad eléctrica, indican que estos nanocompuestos deben procesarse a altas temperaturas de fusión y bajas velocidades de inyección.

Recientemente, el grupo de Stan [424] ha publicado un estudio sobre la influencia de los parámetros del proceso en un nanocomposite de PP reforzado con nanotubos de carbono, para mejorar las propiedades mecánicas. Comprueban que los parámetros del proceso de moldeo por inyección afectan al grado de cristalinidad de los polímeros moldeados, lo que

podría afectar a las propiedades físicas y mecánicas de las piezas moldeadas. Por otra parte, el efecto de la cristalinidad sobre las propiedades mecánicas es menos significativo que el efecto de los nanotubos de carbono. En este trabajo concluyen que el parámetro del proceso más significativo es la presión de inyección.

Aunque son varios los trabajos que tratan sobre la optimización del proceso de inyección de plásticos, son bastantes escasos los que tratan sobre la optimización del proceso de extrusión y menos aún sobre la optimización del proceso para preparar nanocomposites basados en grafeno.

Shahdan et al. [425], en el año 2016, han publicado un estudio sobre la optimización de los parámetros del proceso para obtener un nanocomposite PLA/grafeno mediante el método de mezcla fundida, usando una miniextrusora. Se fabricaron distintos nanocomposites con distintas concentraciones de grafeno y distintas condiciones de mezcla (temperatura de mezcla, velocidad del tornillo y tiempo de mezclado). Los parámetros de procesado óptimos se determinaron a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción. Del análisis de los resultados, deducen que el procesado óptimo del nanocomposite se consigue a 180°C de temperatura de mezcla, 100 rpm de velocidad del extrusor y 14 minutos de tiempo de mezcla. Las micrografías SEM obtenidas confirmaron la dispersión de las placas de grafeno en la matriz del polímero.

También recientemente Ghasemi et al. [426], han utilizado un diseño de experimentos de acuerdo con la metodología de superficie de respuesta (RSM) para optimizar los efectos de tres variables, sobre las propiedades mecánicas de nanocomposites mixtos basados en grafeno y talco. A partir del análisis de varianza (ANOVA), se encontró que el talco y las placas de grafeno desempeñan un papel significativo en las propiedades mecánicas y morfológicas de los compuestos, tal y como se pudo comprobar con las micrografías SEM y en los valores de la Tg (DSC).

## 1.9. Propiedades de los nanocomposites de grafeno

Los nanocomposites poliméricos basados en grafeno resultan de gran interés ya que mejoran las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, estabilidad UV, resistencia frente a la abrasión y propiedades biomédicas, entre otras, de las matrices poliméricas [307, 427-431].

Como se ha comentado con anterioridad, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, son las nanofases basadas en grafeno más utilizadas para la obtención de nuevos nanocomposites de matrices poliméricas con propiedades físicas mejoradas. Las propiedades finales del nanocomposite obtenido van a depender de diversos factores, como son el método empleado para su obtención, del tipo de nanofase de grafeno, de su relación de aspecto y del porcentaje añadido.

Algunas condiciones de proceso o métodos que son buenos para una propiedad pueden no ser adecuados para otras. Así, el GO funcionalizado en superficie generalmente mejora las propiedades mecánicas de los nanocomposites obtenidos pero reduce de manera considerable sus propiedades eléctricas. Por lo tanto, es muy importante optimizar las diversas condiciones de proceso para obtener los nanocomposites con las propiedades deseadas.

Desde el descubrimiento del grafeno, varios polímeros como resina epoxi [304], polimetilmetacrilato [360, 432, 433], poliestireno [317, 434, 435], polipropileno [436, 437], polietileno [438] y poliuretanos [301, 439, 440], entre otros, han sido utilizados para fabricar nanocomposites de grafeno y evaluar sus múltiples propiedades.

### **1.9.1. Propiedades mecánicas**

El grafeno libre de defectos es el material más fuerte y rígido que existe [65], por lo que su incorporación en las matrices poliméricas puede conducir a un aumento significativo en sus propiedades mecánicas, aunque también es ampliamente reconocido que las excelentes propiedades de estas nanofases aún no se han trasladado a los nanocomposites poliméricos.

La posibilidad de reforzar las matrices poliméricas mediante refuerzos de tamaño nanométrico ha proporcionado la oportunidad de conseguir nuevos nanocomposites poliméricos con propiedades mecánicas mejoradas usando contenidos de nanorrefuerzos muy bajos. Desde la aparición del grafeno, muchos trabajos han estudiado el efecto del grafeno en las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas [256].

En particular, las propiedades mecánicas tales como el módulo de Young, la resistencia a la tracción, el límite elástico y la resistencia a la flexión dependen de la superficie específica, de la relación de aspecto, de la distribución y del porcentaje de nanofase de grafeno utilizada. La dispersión, la resistencia en la interfase, la afinidad de los componentes y la organización espacial muestran una gran influencia sobre la rigidez, la resistencia, la dureza y el alargamiento de los nanocomposites poliméricos bajo diferentes condiciones de carga [291, 441-444].

El grado de refuerzo va a depender del tipo de nanofase y de los grupos funcionales que contenga, de su relación de aspecto, del porcentaje añadido, del tipo de polímero y del método empleado en su procesado. La dispersión homogénea del nanorrefuerzo en la matriz polimérica y una fuerte interacción entre la nanofase y la matriz es absolutamente necesario para conseguir una mejora en las propiedades mecánicas. En este sentido, está comprobado que a mayor contenido de nanorrefuerzo, las propiedades del compuesto disminuyen, lo que indica dificultades para dispersar las nanofases.

Como ya se ha comentado, el grado de interacción dependerá de lo bien que esté dispersa la nanofase en la matriz, ya que estas nanofases tienden a aglomerarse debido a las fuertes fuerzas de van der Waals y a las interacciones electrostáticas. En este sentido, hay que señalar que aunque las fuerzas de van der Waals se consideren fuerzas intermoleculares débiles, estas se vuelven significativas en la escala nano, debido a la gran área superficial que presentan estas nanofases.

Desde un punto de vista teórico, según la ecuación de Halpin-Tsai, utilizando nanofases con una relación de aspecto de 1000 (nanotubos 1D o plaquetas 2D), se puede conseguir un aumento en el módulo de elasticidad por un factor de seis, con solo añadir una fracción volumétrica del 0,01% de nanofase. También, simulaciones moleculares predicen potenciales de refuerzo similares para una relación de aspecto de aproximadamente 100 [445]. Según estos modelos, es de esperar que las mejoras relativas en el módulo sean mucho más altas que el aumento de la resistencia a la tracción. La deformación a la rotura generalmente disminuye con el porcentaje de nanorrefuerzo.

En el grafito (compuesto de muchas hojas de grafeno unidas por fuerzas de van der Waals para formar plaquetas rígidas de varios cientos de nanómetros de espesor), la mayoría de las hojas de grafeno apiladas no pueden interactuar con la matriz polimérica, por lo que su uso como refuerzo de polímeros se ve limitado por la escasa mejora que se consigue en las propiedades mecánicas de las matrices. Sin embargo, el óxido de grafeno, al contener grupos hidroxilo, epóxido, carbonilo y carboxilo, puede tener una interacción más fuerte con los polímeros.

En resumen, la mejora en las propiedades mecánicas que se consigue con el GO, se debe a: (i) el GO presenta excelentes propiedades mecánicas, con un módulo elástico de  $207,6 \pm 23,4$  GPa; (ii) el GO posee en su estructura también abundantes grupos funcionales, por lo que se facilita la interacción interfacial y la transferencia de carga del polímero al GO; (iii) los grupos funcionales pueden alterar significativamente las interacciones de van der Waals entre las láminas de GO, facilitando el mecanismo de dispersión de éstas en la matriz del polímero.

El óxido de grafeno es más soluble en agua y disolventes polares y aun así, muchas veces es preferible el empleo del rGO en la fabricación de nanocomposites porque presenta mejores propiedades mecánicas y además muestra mejores propiedades eléctricas y térmicas que el GO. La efectividad en la mejora de las propiedades mecánicas de los nanocomposites de rGO es diferente en comparación con el GO, debido a la diferente química superficial, lo cual afecta a la dispersión y a las interacciones entre los nanorrefuerzos y la matriz. Asimismo, la funcionalización de las láminas ayuda a mejorar la interfase nanopartícula-polímero. Otro factor a considerar es que la ductilidad de las muestras, generalmente disminuye con la adición de rGO.

Son numerosos los trabajos que han comprobado estas mejoras significativas en las propiedades mecánicas de distintas matrices poliméricas, tales como resina epoxi [446-448], PVA [296], PU [449], PVDF [450], PET [362], PC [442] y PMMA [295], con la incorporación de una cantidad muy pequeña de nanofases de grafeno. En general, se ha demostrado que la resistencia a la tracción y el módulo de Young aumentan con el aumento del contenido de nanofase, aunque hay casos en los que la resistencia a la tracción disminuye [451]. Por lo general, la elongación a la rotura disminuye o permanece invariable.

En cualquier caso, al igual que con los nanocomposites basados en nanotubos, la mejora observada en las propiedades mecánicas de estos nanocomposites basados en grafeno está muy por debajo de la prevista teóricamente.

### 1.9.2. Propiedades eléctricas

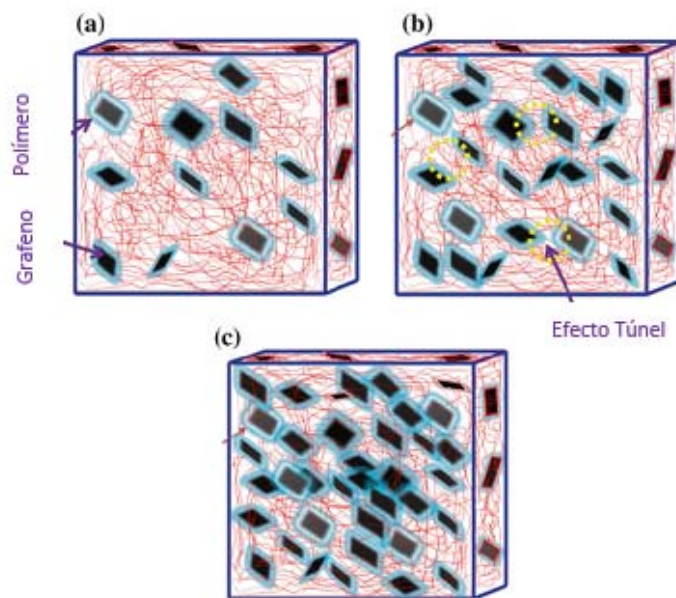
El grafeno posee una conductividad eléctrica intrínseca muy alta, por lo que su incorporación en pequeñas cantidades a matrices poliméricas aislantes provoca el aumento de su conductividad eléctrica en varios órdenes de magnitud. Estos nuevos nanocomposites poliméricos conductores (CPNC) son de gran interés ya que combinan las características de la matriz (baja densidad, alta flexibilidad y buena procesabilidad) con las propiedades eléctricas de las nanofases. Además, su bajo costo, la facilidad de preparación y la posibilidad de ajustar sus propiedades eléctricas mediante el uso de una cantidad apropiada de relleno hacen que sean materiales prometedores para diferentes aplicaciones, como materiales antiestáticos, materiales de protección contra interferencias electromagnéticas, para dispositivos electrónicos, sensores y adhesivos conductores.

Hoy en día, el desarrollo de nuevos nanocomposites poliméricos conductores merece especial atención gracias al continuo estudio y desarrollo de nuevas nanofases conductoras, y las nuevas estrategias para dispersar estas nanofases. Esta es la razón por la que constantemente se proponen nuevas posibilidades de desarrollar tales materiales con propiedades sobresalientes para aplicaciones nuevas y más sofisticadas. Son varios los artículos y revisiones que se han publicado recientemente relacionados con este tema [452-458].

La incorporación de una cierta cantidad de nanofase conductora en una matriz polimérica normalmente promueve una mejora en el comportamiento conductor de la matriz. A esta concentración de nanofase crítica, conocida como umbral de percolación, las nanofases comienzan a contactar entre sí, formando una red conductora continua, que es la responsable del salto que se produce en los valores de conductividad eléctrica. Por debajo del umbral de percolación, las propiedades eléctricas están dominadas por la matriz dieléctrica y, por lo tanto, el compuesto no es conductor ya que los rellenos no forman una red continua para que los electrones fluyan. Por encima del umbral de percolación, un pequeño aumento en la carga provocará un aumento significativo de la conductividad, ya que las nanofases tienen más probabilidad de contactar entre sí, aunque a partir de un cierto contenido de nanofase la conductividad se mantiene constante.

Por tanto, el objetivo principal es alcanzar el umbral de percolación con la menor cantidad de nanofase posible para minimizar el costo y evitar los inconvenientes relacionados con la disminución de la procesabilidad y las propiedades mecánicas de los nanocomposites obtenidos.

En la Figura 1.25, se muestra el modelo de percolación eléctrica propuesto por Ruoff et al. [75].



*Figura 1.25. Proceso de percolación eléctrica en nanocomposites.*

Proponen que la variación de la conductividad eléctrica en estos nanocomposites se produce en tres fases: en una primera etapa, la conductividad es bastante baja (Fig. 1.25.a) debido al bajo contenido de nanofase, pero al aumentar gradualmente el contenido de ésta, aumenta la conductividad debido al efecto túnel que se produce entre láminas próximas

(Fig. 1.25.b). En una tercera etapa, con los contenidos de grafeno con los que se consigue la percolación, se forma una trayectoria conductora completa entre las láminas de grafeno, aumentando de modo significativo el número de redes conductoras (Fig. 1.25.c).

Entre los factores que afectan al umbral de percolación cabe citar, la relación de aspecto de la nanofase (morfología y tamaño), el grado de dispersión conseguido, el proceso de preparación del nanocomposite, la funcionalización de la nanofase y el tipo de matriz polimérica.

La naturaleza y la morfología de las nanofases conductoras son fundamentales para lograr un excelente comportamiento eléctrico y mecánico en los nanocomposites poliméricos conductores. Se han empleado diferentes nanorrellenos conductores en el desarrollo de estos materiales, incluyendo polímeros conductores (polianilina, polipirrol, etc.) y materiales de carbono tales como el negro de humo (CB), grafito, grafito expandido, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno y derivados de grafeno. Aunque el negro de humo es el relleno conductor más popular debido a su bajo costo y disponibilidad, generalmente se requiere una gran cantidad de éste para lograr un buen nivel de conductividad, lo que perjudica la procesabilidad y las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.

Recientemente, el interés por las nanofases basadas en carbono, como los nanotubos de carbono y las nanoplaquetas de grafeno (GNP) ha aumentado considerablemente, debido a sus excelentes propiedades intrínsecas, como son sus excelentes conductividades eléctrica y térmica y su resistencia mecánica. Además, su alta relación de aspecto y su alta área superficial específica contribuyen a la formación de una red de conducción tridimensional en una matriz polimérica, con una menor cantidad de nanofase. Estas características dan como resultado propiedades eléctricas mejoradas y también un efecto reforzante en los nanocomposites obtenidos [452-458].

De acuerdo con el modelo teórico [459], cuando se utilizan nanofases en forma de varilla la percolación se puede conseguir con la mitad de la fracción volumétrica necesaria para estructuras similares en forma de placas. Sin embargo, hay trabajos que indican que el grafeno tiene un umbral de percolación eléctrica menor que los nanotubos de carbono [127]. También se han publicado resultados contradictorios sobre el efecto de la relación de aspecto en el umbral de percolación [460, 461]. El umbral de percolación se hace mayor a medida que las partículas se alinean en paralelo. En general, los nanocomposites con nanotubos de carbono de pared simple presentan conductividades más bajas que los preparados con nanotubos de pared múltiple, pues los nanotubos de pared simple al tener menor diámetro presentan una alta resistencia de contacto.

Utilizando un método de preparación similar, se ha observado que los films de grafeno/PS presentan valores de conductividad eléctrica varios órdenes de magnitud por debajo que los films preparados con nanotubos de carbono [462].

Para nanocomposites preparados con nanotubos de carbono alineados en una resina epoxi, se ha obtenido un umbral de percolación eléctrica de un 0,0025% en peso [463, 464]. En comparación, el umbral de percolación más bajo que se ha obtenido con grafeno fue de un 0,19% en peso para un nanocomposite GO/PS preparado mediante mezcla en disolución, utilizando isocianato como disolvente [75, 124].

Para alcanzar un alto nivel de conductividad y de refuerzo en estos CPNC se debe lograr una buena dispersión y distribución homogénea de la nanofase, así como una fuerte adhesión interfacial entre esta y la matriz. Estas características son de suma importancia para mejorar las propiedades mecánicas [465], aunque para la conductividad eléctrica, la existencia de algunos aglomerados puede ser útil para lograr vías de conducción con menor cantidad de nanofase. De hecho, hay trabajos que demuestran que en nanocomposites de matriz epoxi modificados con nanotubos de carbono, una mayor dispersión de los nanotubos produce una mejora en las propiedades mecánicas del nanocomposite pero una menor conductividad debido al alto nivel de dispersión de la nanofase [466]. Por lo tanto, para lograr un buen compromiso entre las propiedades mecánicas y eléctricas, se debe considerar un estado de dispersión apropiado de la nanofase utilizada.

Las nanoestructuras de carbono tienen una gran área superficial y presentan una fuerte atracción entre las nanopartículas debidas a las fuerzas de van der Waals. Estas características asociadas con la incompatibilidad con las matrices poliméricas favorecen su aglomeración, que es nociva para el efecto reforzante y las propiedades eléctricas. Se han realizado esfuerzos para minimizar estos inconvenientes mediante una elección adecuada del método de preparación de los nanocomposites y el tratamiento superficial de los nanorellenos. Se han propuesto diferentes métodos para dispersar estas nanofases en una matriz de polímero que dependen de la naturaleza de la matriz e incluyen la mezcla en disolución, la mezcla en estado fundido y la polimerización in situ, entre otros [454, 456]. Así, se ha comprobado que nanocomposites preparados mediante polimerización in-situ [467] presentan un aumento significativo de la conductividad eléctrica en comparación con los preparados mediante mezcla en fase fundida.

Como ya se comentó en el Apartado 1.5.3, la funcionalización no covalente de estas nanofases basadas en carbono con líquidos iónicos se considera una de las estrategias más efectivas para evitar la aglomeración y mejorar la interacción entre la matriz y el nanorelleno, a la vez que las nanofases modificadas siguen manteniendo una excelente conductividad eléctrica. Así, mediante la incorporación de estas nanofases modificadas con LI a matrices poliméricas se pueden producir nuevos nanocomposites poliméricos conductores con excelentes propiedades eléctricas, características antiestáticas y una mejor eficacia de blindaje de interferencia electromagnética (EMI SE), utilizando una cantidad muy pequeña de estas nanofases modificadas.

En cuanto al tipo de matriz polimérica, no hay evidencias claras con respecto a su efecto sobre la conductividad, aunque los polímeros eléctricamente conductores presentan conductividades más altas en el caso de los nanotubos de carbono. Sin embargo, hay una estrategia muy popular para disminuir el umbral de percolación que se basa en el uso de mezclas heterogéneas de polímeros. El nanorelleno generalmente está orientado hacia una fase específica o entre ellas (la interfase), dependiendo de su afinidad con uno u otro componente de la mezcla. El confinamiento de la nanofase favorece la formación de vías conductoras con menor cantidad de nanorelleno. Este fenómeno se conoce como doble percolación ya que se produce en la fase polimérica y en la nanofase conductora. Este enfoque ha sido ampliamente estudiado en sistemas basados en negro de humo [468-471] y recientemente se está adoptando en mezclas heterogéneas de polímeros termoplásticos modificados con nanotubos de carbono [472-477] y nanoplaquetas de grafeno [478, 479].

Las conductividades eléctricas de distintos nanocomposites poliméricos basados en nanotubos de carbono y grafeno se recogen en varias revisiones [255, 458, 480, 481]. Estos materiales son muy interesantes ya que muestran altas conductividades iónica y electrónica,



siendo materiales prometedores para el desarrollo de varios dispositivos electroquímicos, incluyendo electrodos, sensores, biosensores y actuadores [228, 232, 482].

### 1.9.3. Propiedades térmicas

La incorporación de nanofases basadas en grafeno puede mejorar significativamente las propiedades térmicas de estos nanocomposites, ampliando sus aplicaciones en placas de circuitos impresos, conectores, materiales de transferencia térmica, disipadores de calor, electrónica de potencia, motores eléctricos, generadores, intercambiadores de calor, etc.

La estructura del grafeno y su elevada estabilidad térmica hace que su incorporación en matrices poliméricas mejore significativamente la estabilidad térmica y la degradación a la llama de los nanocomposites. Resultados teóricos y experimentales permiten confirmar que la conductividad térmica de matrices poliméricas se mejora significativamente con bajos contenidos de grafeno, y este incremento es significativamente mayor que con nanotubos de carbono. La mejora en las propiedades térmicas se puede atribuir a la favorable relación de aspecto, a la geometría 2D, a la rigidez del grafeno, y a la baja resistencia interfacial en la matriz polimérica. Sin embargo, a diferencia del aumento exponencial en la conductividad eléctrica, la conductividad térmica no se ve tan favorecida, debido a que los defectos y grupos funcionales residuales en su estructura limitan su intrínseca conductividad térmica y la resistencia térmica interfacial.

#### 1.9.3.1. Conductividad térmica

Se ha comprobado que el empleo de nanofases basadas en carbono conlleva un aumento considerable (unas 20 veces) en la conductividad térmica de las matrices poliméricas [483], comparados con los valores de conductividad térmica obtenidos en materiales compuestos con refuerzos convencionales (escala micro), en los que la conductividad térmica aumenta linealmente con el contenido de refuerzo.

Yu et al. [484] en sus primeras investigaciones analizaron la conductividad térmica de nanocomposites de grafeno en una matriz epoxi, y comprobaron que comparado con otros nanocompuestos, la conductividad térmica es mejor que para los nanotubos de carbono de pared simple debido a la geometría del grafeno y a que la región interfacial es menor.

Dado que los nanotubos de carbono presentan altísimos valores de conductividad térmica (650-10.000 W/mK) con respecto a las matrices poliméricas (0,3-0,4 W/mK), se esperaba que los nanocomposites poliméricos que contuvieran estas nanofases experimentaran un aumento significativo en su conductividad térmica (similar a las mejoras encontradas para la conductividad eléctrica). Sin embargo, la mejora conseguida ha sido muy poco significativa (típicamente menos de 1 W/mK), lo que puede atribuirse a la gran resistencia a la transferencia de calor en la interfase nanotubo-polímero.

En este sentido, se ha comprobado que los nanocomposites preparados con nanotubos funcionalizados presentan mayor conductividad térmica que los preparados con nanotubos sin funcionalizar, lo que indica que una mayor dispersión de esta nanofase ayuda a mejorar la conductividad [485].

Para disminuir el efecto térmico de resistencia en la interfase, Hu et al. [486] funcionalizaron el GO con 4-aminodifenilsulfona (DDS) para mejorar el entrecruzamiento entre el grafeno y la matriz epoxi. Al comparar las propiedades térmicas con otros estudios

se comprobó que la funcionalización mejora la relación interfacial, donde la transferencia de calor se transmite entre el GO y la matriz. La mejora en la conductividad térmica fue del 30% con un 0,5 % de carga.

Existen pocos estudios relacionados con la conductividad térmica en nanocomposites poliméricos basados en grafeno, aunque sí se ha podido comprobar que la mayor mejora en la conductividad térmica se ha conseguido cuando estos nanocomposites se han preparado mediante polimerización in-situ, utilizando grafeno químicamente modificado [487, 488].

### **1.9.3.2. Estabilidad térmica**

Los polímeros tienen un coeficiente de expansión térmica elevado comparado con los metales. La adición de nanofases como nanoarcillas o nanotubos de carbono reduce la expansión térmica de los polímeros, limitando el movimiento de un volumen significativo de las cadenas del polímero debido a su interacción con las nanofases.

El grafito tiene un coeficiente de expansión térmico positivo y cuando se incorpora a los polímeros no reduce la expansión de los mismos [15]. Sin embargo, se ha comprobado que la incorporación de rGO o nanotubos de carbono en resinas, sí reduce su expansión térmica.

Estas nanofases tienen un coeficiente de expansión térmico negativo y, por lo tanto, los nanocomposites que contienen rGO o nanotubos aumentan su estabilidad térmica, disminuyendo su coeficiente de expansión. Liu et al. [242] han comprobado que la temperatura de degradación de PS aumenta de 400 a 450°C cuando se añaden placas de grafeno. También se ha observado que la estabilidad térmica de nanocomposites PMMA/grafeno es superior a la del PMMA puro [295].

### **1.9.3.3. Temperatura de transición vítrea**

Las nanofases pueden impedir el movimiento de las cadenas de polímero debido a las interacciones interfaciales con la matriz. Los estudios han confirmado que tanto la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) como la amplitud de la transición pueden verse afectadas por estas nanofases [489, 490].

Entre los factores que influyen en la  $T_g$  cabe citar las dimensiones de los nanocargas [489-491] y la estructura química de las matrices poliméricas [492]. La interacción del refuerzo con la matriz determinará el grado de cambio de la  $T_g$ . Así, una interacción fuerte provocará un aumento de la  $T_g$  [493, 494] con respecto a la de la matriz pura. También, los enlaces de hidrógeno en la interfase polímero-nanofase pueden aumentar la  $T_g$  con relación a los valores de la matriz [493, 495].

Las placas de grafeno con mayor relación de aspecto, mayor rugosidad superficial y que estén bien dispersas en el polímero conducen a un nanocomposite con mayor  $T_g$ . Ramanathan et al. [295] han obtenido nanocompuestos de PMMA con nanofases de grafeno con valores de  $T_g$  30°C por encima del PMMA puro, con porcentajes de nanofase del 1-5% en peso. Cuando estas nanofases se reemplazaron por nanofases modificadas, con tan solo un 0,05% en peso de esta nanofase se consiguieron aumentos de la  $T_g$  en torno al 30%, con respecto al polímero puro.

Liao et al. [495], también han descrito que los procesos de preparación de mezcla en solución y mezcla fundida apenas producen cambios significativos en la  $T_g$  de nanocomposites polímero/grafeno o polímero-GO, mientras que el proceso de polimerización in-situ con grafeno no modificado o mezcla de disolvente con grafeno químicamente modificado o GO, provoca un aumento de la  $T_g$ . Los autores atribuyen esta mejora a la unión covalente entre el grafeno y el polímero.

#### 1.9.4. Propiedades dinámico-mecánicas

Las propiedades dinámico-mecánicas son de vital importancia para los nanocomposites poliméricos. Estas propiedades, que se determinan mediante análisis dinámico-mecánico (DMA), dependen del tamaño del relleno, de su forma, orientación e interacción con la matriz polimérica [496]. Mediante DMA se determina el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), el módulo de pérdida ( $E''$ ), el comportamiento de amortiguación ( $\tan \delta$ ) [497], las relajaciones primarias, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [498] y otros parámetros como la fragilidad dinámica [499], el grado de enredo [500], la densidad de entrecruzamientos [501] y la variación no Arrhenius de los tiempos de relajación con la temperatura [502].

Se han publicado varios estudios sobre las propiedades dinámico-mecánicas de nanocomposites poliméricos. Xiang et al. [503] han estudiado el comportamiento mecánico de grafeno funcionalizado en compuestos de poliuretano, observando una mejora en las propiedades dinámico-mecánicas debido al efecto sinérgico de las nanofases incorporadas, obteniéndose un incremento en el módulo de almacenamiento con la concentración del refuerzo.

Wang et al. [504] han estudiado el comportamiento a fluencia y la recuperación de nuevos nanocomposites de poliestireno reforzados con óxido de grafeno reducido. Además de la resistencia a la tracción, otras propiedades de estos compuestos como la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea y el módulo de elasticidad se ven incrementados con la adición de la nanofase a la matriz de poliestireno. Además comprobaron la mejora a fluencia y la recuperación de los compuestos.

Lin et al. [505] han estudiado la evolución de las propiedades dinámico-mecánicas de nanocomposites de polietileno de alta densidad reforzados con nanoplacas de grafeno y óxido de grafeno. Han comprobado un aumento en el módulo de almacenamiento conforme aumenta el porcentaje de nanorrefuerzo. En cuanto al módulo de pérdida, los valores aumentan con la carga, dado que el aumento que se produce en la rigidez conduce a una viscosidad efectiva más alta en el material, de acuerdo con el modelo de Kelvin-Voigt [506]. Examinando la tangente de pérdida, el valor más bajo lo presenta el HDPE puro y en general este valor aumenta con mayores cargas de relleno, debido a la unión interfacial relativamente débil entre el relleno y la matriz [507].

Recientemente, Jyoti et al. [269] han descrito la mejora en las propiedades dinámico-mecánicas de nanocomposites de ABS basados en nanofases híbridas de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple. En su trabajo, estudian el efecto sinérgico de ambas nanofases sobre las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas de los nanocomposites preparados con nanotubos, con óxido de grafeno reducido o con una nanofase híbrida de nanotubos-óxido de grafeno. El refuerzo híbrido mejora las deficiencias de aglomeración y los problemas de apilamiento que presentan los nanocomposites preparados con las nanofases simples, lo que redundará en una mejora en

sus propiedades dinámico-mecánicas. Como consecuencia de la distribución uniforme del refuerzo híbrido, aumentan las temperaturas de transición vítrea de estos nanocompuestos, debido a la menor movilidad de las cadenas del polímero en comparación con los nanocomposites de ABS modificados con nanotubos o rGO.

### 1.9.5. Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas de los nanocomposites poliméricos dependen de la estructura y morfología de las nanofases dispersas, de la interacción de las nanofases con la matriz polimérica y del método y condiciones empleadas en la preparación.

La respuesta reológica puede reflejar sensiblemente los cambios en la estructura de los nanocomposites, lo que la convierte en una herramienta importante de caracterización y punto de partida para el análisis del proceso de mezcla en estado fundido de estos materiales [508].

El uso de la reología para el estudio del comportamiento de los nanocomposites poliméricos es común en los últimos años, debido a que este tipo de materiales presentan diferentes respuestas en sus propiedades dependiendo del grado de interacción entre los nanorrefuerzos y la matriz [509]. Un buen control en la dispersión de las nanofases posibilita que con bajos contenidos de éstas se consigan grandes mejoras, alcanzando la percolación reológica [510, 511]. La presencia de agregados en el material hace que no se consiga el efecto deseado en la mejora de propiedades, pudiendo llegar a empeorar las propiedades de los materiales de partida.

Por tanto, la determinación de las propiedades reológicas permite cuantificar el grado de dispersión de las nanofases en muestras de nanocomposites poliméricos durante los procesos de transformación en continuo [367].

Vermant et al [509] evaluaron la dispersión y la microestructura de nanocomposites de PP/Montmorillonita obtenidos en una extrusora de doble husillo. En su estudio, destacaron la influencia que las condiciones de procesado tales como la temperatura, la velocidad de rotación de los husillos y el tiempo de residencia, muestran sobre la estructura final de los nanocomposites obtenidos.

Wagener y Reisinger [512] han utilizado las propiedades reológicas para la caracterización de nanocomposites de PBT y montmorillonita, demostrando que el comportamiento reológico “*shear thinning*” obtenido de la respuesta dinámica empleando un reómetro con geometría de platos paralelos, presenta una disminución de la viscosidad, característica de materiales con una buena dispersión de las partículas ya que existe una relación entre la concentración de partículas exfoliadas en el medio disperso y el grado de delaminación alcanzado.

Zhao et al. [513] estudiaron las propiedades reológicas de nanocompuestos de montmorillonita en poliestireno (PS) utilizando varios tipos de arcillas, concentraciones y grados de sonicación. Los autores desarrollaron una técnica reológica que permite la caracterización del grado de exfoliación/intercalación de las nanoarcillas y la determinación del umbral de percolación reológica en estos nanocomposites poliméricos. También, en trabajos similares, Galvan [514] y Mazzucco [515] han estudiado el nivel de dispersión de nanocomposites de ABS/OMMT procesados mediante mezcla en fase fundida utilizando una extrusora de doble husillo.

Gao et al [516] han evaluado los efectos de los parámetros de proceso sobre las propiedades reológicas de nanocomposites de PC modificados con nanotubos de carbono obtenidos mediante extrusión. Comprueban que debido a las altas interacciones intermoleculares de van der Waals entre los nanotubos, es muy difícil obtener una distribución homogénea de los mismos en la matriz polimérica, de manera que utilizan ultrasonidos para mejorar la dispersión y distribución de los mismos en un período de tiempo corto con un caudal relativamente alto, lo que supone una mejora atractiva para la producción industrial de este tipo de nanocomposites.

Recientemente, Fang et al [517] han investigado el efecto de la adición de líquidos iónicos sobre la dispersión de los nanotubos de carbono y sobre las propiedades reológicas y eléctricas de nuevos nanocomposites de PMMA, demostrando que la adición de los mismos mejora significativamente la dispersión de los nanotubos en la matriz de PMMA, lo que conduce a una disminución en el umbral de percolación reológica y a un aumento de la conductividad eléctrica de los nanocomposites obtenidos.

## 1.10. Antecedentes

En esta sección se recogen los antecedentes del presente trabajo, que se centra en el desarrollo, caracterización y estudio de nuevos nanocomposites de PMMA reforzados por dispersión de óxido de grafeno puro o nanofases híbridas de óxido de grafeno modificado, bien con nanotubos de carbono de pared múltiple o con líquido iónico, obtenidos mediante microextrusión.

Nuestro grupo de investigación fue pionero en el desarrollo de nuevos nanocomposites a partir de polímeros y nanotubos de carbono modificados por líquidos iónicos. Se han utilizado nanotubos de carbono de pared simple no funcionalizados y nanotubos de carbono de pared múltiple, modificados por líquidos iónicos como lubricantes y como aditivos para reducir la fricción y el desgaste de polímeros termoplásticos [182, 190, 191, 518-520].

En uno de los trabajos del grupo [521], se prepararon nuevos nanocomposites de polimetilmetacrilato (PMMA) conteniendo un 1% en peso de nanotubos de carbono de pared simple puros (NT) o nanotubos de pared simple previamente modificados con el mismo líquido iónico (NTm) empleado en el presente trabajo, el tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio, mediante extrusión y posterior inyección, para obtener PMMA+NT y PMMA+NTm, respectivamente. Tras la caracterización de los nuevos nanocomposites, se estudió la resistencia al desgaste abrasivo mediante ensayos de multirrayado en función de la dirección del flujo de inyección, observándose un comportamiento anisotrópico en función de la dirección de rayado (Longitudinal o Transversal).

El nanocomposite que contiene los nanotubos de carbono modificados previamente con LI (PMMA+NTm) presenta una tasa de desgaste un 58% menor que el nanocomposite que contiene los nanotubos puros (PMMA+NT) y un 63% menor que el PMMA puro.

El líquido iónico reduce los coeficientes de fricción, la profundidad de penetración instantánea y la profundidad residual final y aumenta los porcentajes de recuperación viscoelástica del PMMA cuando el deslizamiento del punzón es paralelo al flujo de inyección. Las mayores reducciones de profundidad instantánea y residual se dan para PMMA + NT, que contiene nanotubos de carbono prístinos, lo que reduce la movilidad de

la cadena y la deformación plástica del polímero. Sin embargo, el mayor aumento del porcentaje de recuperación viscoelástica lo presenta el PMMA+NTm, que contiene nanotubos de carbono modificados por líquido iónico, que aumenta la movilidad de las cadenas y la deformación plástica.

En este trabajo, como nuevas líneas de investigación se proponía estudiar la influencia de la composición del LI, su interacción con los nanotubos, el uso de nanotubos de carbono de paredes múltiples en lugar de los de pared simple, la influencia del contenido de aditivos, las condiciones de procesado y la dirección de deslizamiento con respecto a las cadenas de polímeros y la orientación de los aditivos, con el objetivo de optimizar el comportamiento de los nuevos nanocompuestos. Los resultados descritos en este trabajo, mostraban que los nanocompuestos que contenían nanotubos de carbono no solo aumentaban la resistencia al desgaste adhesivo, sino también la resistencia al desgaste por abrasión de los polímeros, lo que podría utilizarse en aplicaciones en las que éste es el principal mecanismo de daño superficial, como los recubrimientos.

Los líquidos iónicos también han tenido un impacto considerable en el desarrollo de nuevos nanocomposites de matriz epoxi al actuar como agentes dispersantes de los nanotubos de carbono en la matriz epoxi [522-526]. Las características únicas de las nanoestructuras de carbono y su sinergia con el líquido iónico mejora el comportamiento tribológico de los nuevos nanocomposites de resina epoxi [192, 271, 527, 528].

También, en trabajos previos del grupo de investigación se ha demostrado el buen comportamiento tribológico de nuevos nanocomposites de matriz epoxi modificada con bajas concentraciones de grafeno o grafeno modificado por líquido iónico [271], y el comportamiento de autorreparación del daño producido por abrasión en una resina epoxi modificada mediante la adición de altos porcentajes de líquido iónico [193, 528].

Con estos antecedentes, y dado que en diciembre del 2016 el grupo de investigación dispuso de una línea de microextrusión, los principales objetivos del presente estudio son desarrollar y caracterizar nuevos nanocomposites de polimetilmetacrilato (PMMA) modificados con bajos contenidos, bien de una nanofase de óxido de grafeno puro (GO) o con nanofases híbridas de GO modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple (GO-NT) o líquido iónico (GO-LI), preparados mediante microextrusión para determinar el efecto de los aditivos y de las condiciones de proceso sobre las propiedades de los nanocomposites obtenidos.

## 2. Objetivos

---

## 2. Objetivos

1. Desarrollar y caracterizar nuevas nanofases híbridas de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple (GO-NT) y de óxido de grafeno con líquido iónico (GO-LI), mediante TEM, XRD, FT-IR, espectroscopía Raman, XPS y TGA.
2. Obtener nuevos nanocomposites de polimetilmetacrilato (PMMA) por adición de óxido de grafeno puro o nanofases de óxido de grafeno híbridas (GO-NT y GO-LI), utilizando una micro-extrusora de doble husillo corrotante.
3. Estudiar la procesabilidad del PMMA puro:
  - ✓ Calibrar el sistema de alimentación de material.
  - ✓ Establecer dos perfiles distintos de temperatura de procesado.
  - ✓ Encontrar la ventana de procesabilidad para distintas condiciones de proceso que permita identificar los valores de energía mecánica específica (SME) mínima y máxima.
4. Utilizar la técnica estadística del diseño de experimentos (DOE) para estudiar la influencia de las variables del proceso sobre las propiedades de los nanocomposites obtenidos.
5. Obtener las muestras del polímero puro y de los distintos nanocomposites mediante microextrusión, según el listado de ejecuciones propuesto en el DOE y determinar las propiedades dinámico-mecánicas.
6. Realizar un análisis estadístico para identificar los factores y sus interacciones que muestren una influencia estadísticamente significativa sobre las propiedades dinámico-mecánicas de las muestras obtenidas.
7. De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio dinámico-mecánico y en el análisis estadístico, realizar la caracterización completa de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites preparados con las distintas nanofases y en las mismas condiciones de proceso.



### **3. Materiales, equipos y procedimiento experimental**

---

## 3. Materiales, equipos y procedimiento experimental

### 3.1. Materiales

En este trabajo se han estudiado las propiedades de nuevos nanocomposites de polimetilmetacrilato (PMMA) basados en óxido de grafeno obtenidos con la ayuda de una micro-extrusora de doble husillo corrotante.

#### 3.1.1. Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA) es uno de los plásticos más utilizados en ingeniería. Se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo (Figura 3.1) y compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el poliestireno (PS) o el policarbonato (PC), aunque el acrílico destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

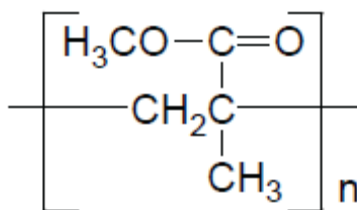


Figura 3.1. Estructura del PMMA.

La presentación más frecuente en la industria del plástico es en granza, ("pellets" en inglés), o en láminas. La granza se emplea en el proceso de inyección o extrusión y las láminas o perfiles para termoconformado o para mecanizado. En granza, el acrílico es un material higroscópico, razón por la que es necesario secarlo antes de procesarlo.

Es un material de moldeo útil para aplicaciones donde la apariencia, la resistencia y la rigidez son requisitos que justifican el coste adicional del polímero, comparado con otros plásticos.

Las aplicaciones del PMMA son múltiples: industria del automóvil, iluminación, protecciones en maquinaria, industria óptica, artículos para el hogar, señalización, cartelería, expositores, acuarios y piscinas. Las ventajas de este material son muchas pero las que lo diferencian del vidrio son: su menor peso, mayor transparencia y menor fragilidad. De los demás plásticos se diferencia especialmente por su mayor transparencia, su fácil moldeo y su posible reparación en caso de cualquier raya superficial. Últimamente encontramos muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración, sectores en los que cada vez se emplea más frecuentemente.

##### 3.1.1.1. Propiedades del polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato comercial (PMMA), es un material amorfo y transparente, rígido y duro en condiciones normales de uso ( $T_g$  de 104°C). Entre sus propiedades cabe destacar

una transparencia en torno a un 93% (la mayor de los plásticos), su alta resistencia al impacto (de diez a veinte veces la del vidrio), y su gran resistencia a la intemperie y a la radiación ultravioleta. Es un excelente aislante térmico y acústico, la mitad de ligero que el vidrio, de dureza similar a la del aluminio y fácil de mecanizar y moldear.

Sus propiedades ópticas son particularmente interesantes ya que absorbe muy poca luz con un 4% de reflexión en la interfase polímero-aire. Así pues, la transmisión de la luz incidente normal a través de una hoja paralela de material acrílico libre de manchas es aproximadamente del 92%, de ahí que sean muy utilizadas en la construcción de instrumentos ópticos como lentes, prismas, lupas y fibras ópticas.

El polimetilmetacrilato es un buen aislante eléctrico, especialmente a baja frecuencia, pero es inferior a otros polímeros menos polares como el polietileno y el poliestireno, particularmente a altas frecuencias.

En cuanto a la solubilidad del PMMA, ésta es similar a la de otros polímeros amorfos. Así, es disuelto o atacado por diversos disolventes orgánicos, incluidos los alcoholes. El PMMA también es atacado por ácidos inorgánicos, pero es resistente a los álcalis, agua y disoluciones salinas en agua.

La Tabla 3.1 refleja las principales características del PMMA.

*Tabla 3.1. Propiedades del PMMA (CES 2010 Edupack)*

<b>Propiedades generales</b>	
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1,17 - 1,2
Precio, €/kg	1,91 - 2,1
<b>Propiedades mecánicas</b>	
Resistencia a tracción, MPa	63 - 78
Módulo de Young, GPa	1,3
Límite elástico, MPa	53,8 - 72,4
Alargamiento a la rotura, %	4 - 6
<b>Propiedades eléctricas</b>	
Resistividad eléctrica, $\Omega$ m	$3,3 \times 10^{15} - 3 \times$
Constante dieléctrica a 60 Hz	3,1 - 3,3
Rigidez dieléctrica, kV/mm	16,0 - 19,2
<b>Propiedades térmicas</b>	
Temperatura de transición vítrea, °C	100 - 110
Coef. de dilatación lineal a 20 °C,	90 - 162
Máxima temperatura de servicio, °C	44 - 56

En el presente trabajo se ha utilizado PMMA de la marca comercial Plexiglas® suministrado en forma de granza por la compañía Evonik Industries AG.

### 3.1.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) utilizado para su incorporación a la matriz polimérica y preparar los nuevos nanocomposites, lo fabrica y comercializa Avanzare Innovación Tecnológica, S.L (España).

De las calidades que dispone Avanzare, los óxidos de grafeno y sus grados parcialmente reducidos son los más fáciles de compatibilizar con las matrices termoplásticas, de ahí que hallamos seleccionado el de calidad *av-GOX-40*. Se trata de láminas de óxido de grafeno de tamaño lateral medio en torno a 40 micras, con 1 o 2 capas, un contenido de oxígeno del 30%, un grosor medio de 1-2 nm y una superficie específica de 400 m<sup>2</sup>/g (Figura 3.2).



Figura 3.2. Estructura del GO utilizado.

Se ha observado la muestra mediante microscopía Raman, obteniendo el espectro que se muestra en la Figura 3.3.

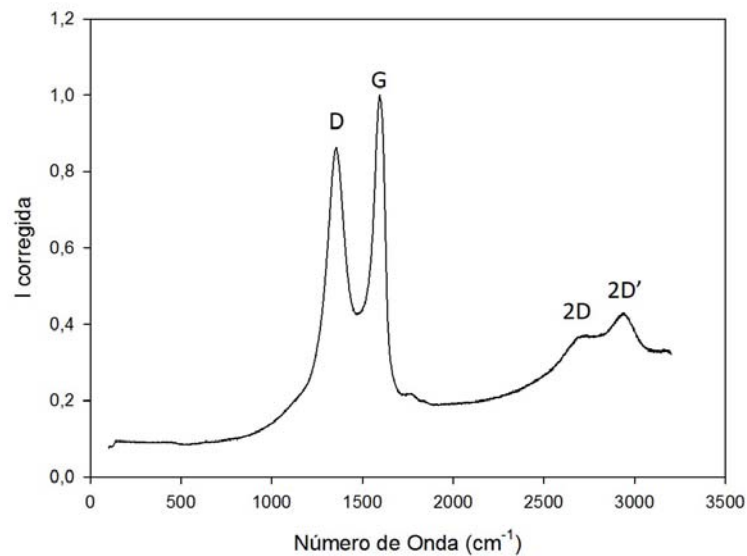


Figura 3.3. Espectro Raman del óxido de grafeno utilizado.

Para poder describir la información obtenida del análisis Raman realizado al óxido de grafeno utilizado, en la Figura 3.4 se representa el espectro Raman correspondiente a un grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), acompañado del espectro del grafeno y de un óxido de grafeno.

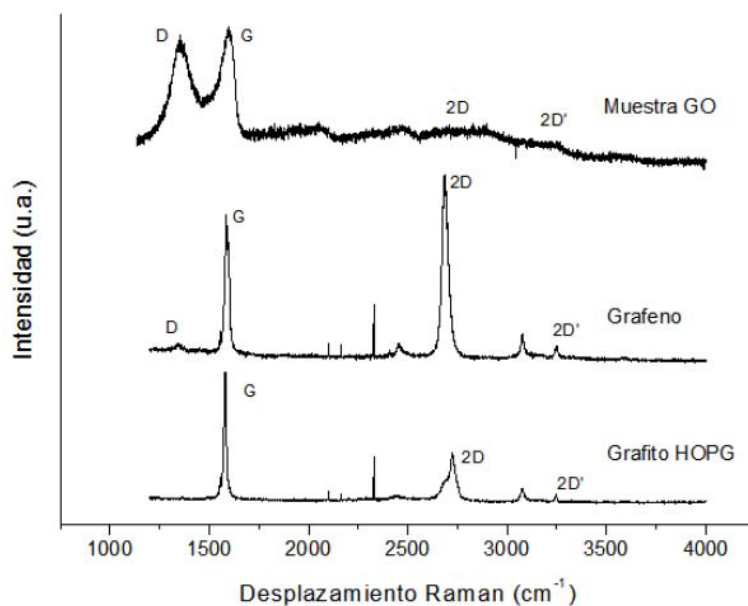


Figura 3.4. Espectros Raman del grafito altamente ordenado, grafeno y óxido de grafeno.

La denominada banda G, se presenta en los espectros Raman a  $1582\text{ cm}^{-1}$  y es común tanto para el grafito como para el espectro Raman del grafeno, óxido de grafeno y de los nanotubos de carbono.

En el espectro Raman del óxido de grafeno utilizado (Figura 3.3) se observa un espectro totalmente diferente, principalmente en la señal de la banda D a  $1345\text{ cm}^{-1}$ , de intensidad comparable a la banda G, debido a la presencia de áreas altamente desordenadas o al carbono amorfo. Las irregularidades presentes en la estructura se deben a que los carbonos en hibridación  $\text{sp}^3$  unidos a grupos funcionales con oxígeno favorecen el desorden y el pliegue de las monocapas.

Por tanto, la intensidad de la banda D puede ser un indicativo del grado de oxidación o presencia de carbonos en hibridación  $\text{sp}^3$ . En la bibliografía se recoge un modelo que relaciona el cociente de intensidades de la banda D y la banda G, con el tamaño medio de los agregados o regiones con hibridación  $\text{sp}^2$ .

También puede observarse este aumento en el desorden por el ensanchamiento de las bandas. En efecto, un aumento en el ancho a media altura de los picos, se traduce en una disminución del tiempo de vida de los fonones dispersados y por consiguiente, un aumento de los centros de dispersión que están asociados a un incremento del número de imperfecciones en la estructura. El espectro de Raman de segundo orden se caracteriza además por una banda 2D ancha y muy débil a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , reflejando asimismo una alta concentración de defectos en la estructura  $\text{sp}^2$  para el GO utilizado.

### 3.1.3. Nanotubos de carbono

Se han utilizado nanotubos de carbono de pared múltiple para preparar la nueva nanofase híbrida (GO-NT) con el fin de explorar si la combinación de estas nanofases es ventajosa ya que sus propiedades finales pueden ser el resultado de efectos aditivos o sinérgicos entre ellas.

Consisten en estructuras cilíndricas huecas formadas por láminas de grafeno (carbono formando estructura hexagonal) enrolladas sobre sí mismas. Los nanotubos con referencia del fabricante 1204YL son de alta pureza y han sido suministrados por la empresa Iolitec.

Las características principales de estos nanotubos son:

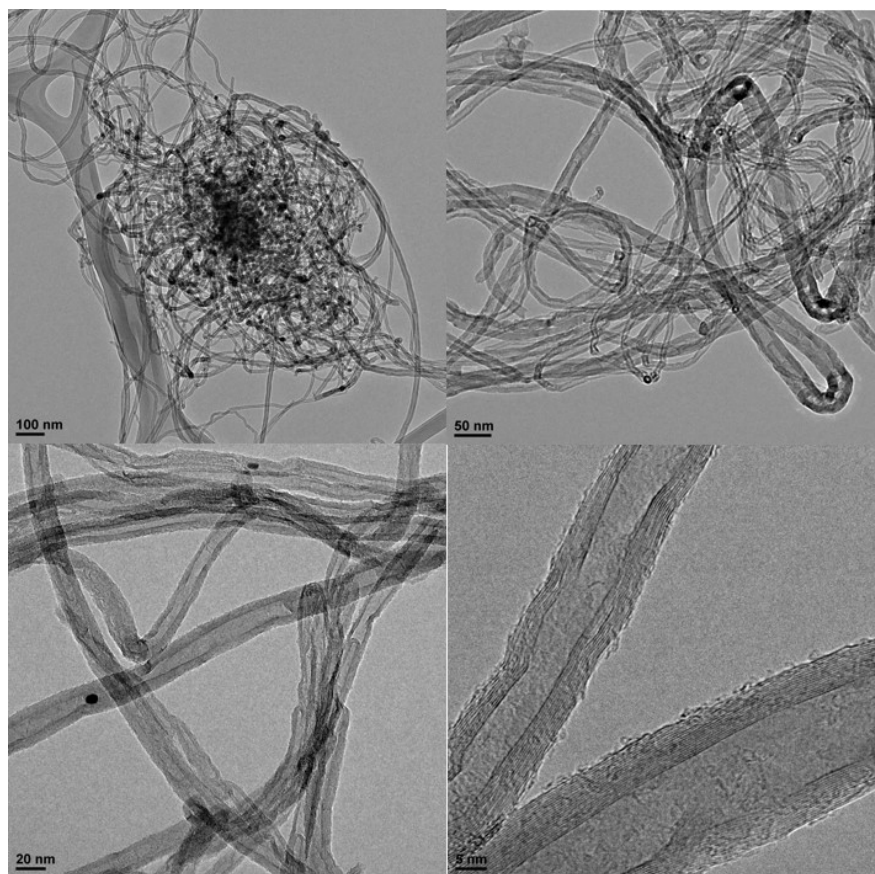
- ✓ Contenido de 99% de nanotubos de carbono.
- ✓ Diámetro exterior: 10 -15 nm.
- ✓ Diámetro interior: 5-7 nm.
- ✓ Longitud 10-60  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Área superficial específica: 350-420  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La composición elemental de los nanotubos de carbono utilizados viene reflejada en la Tabla 3.2.

*Tabla 3.2. Composición de los nanotubos de carbono Iolitec 1204YL.*

Composición	Porcentage en peso
C	99,05
O	0,88
Ni	0,07

En las micrografías TEM que se muestran en la Figura 3.5, se observan restos de catalizador, en forma de partículas esféricas de alta densidad.



*Figura 3.5. Micrografías TEM de los nanotubos de carbono utilizados.*

En la Figura 3.6, se muestra el espectro Raman de estos nanotubos utilizados.

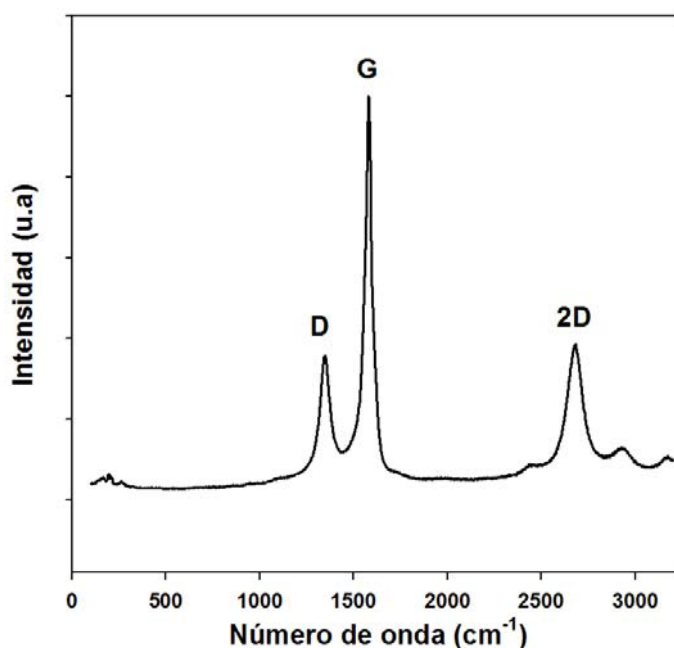


Figura 3.6. Espectro Raman de los nanotubos de carbono puros.

### 3.1.4. Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio

Se ha utilizado el líquido iónico (LI) tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio ([OMIM]BF<sub>4</sub>), suministrado por Iolitec, para la modificación del óxido de grafeno y obtener la nanofase híbrida GO-LI. Este líquido iónico es una sal que contiene un catión de tipo imidazolio y un anión tetrafluoroborato. Su estructura se muestra en la Figura 3.7.

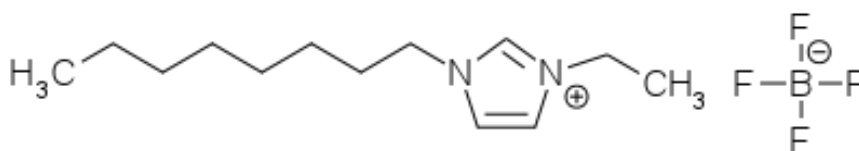


Figura 3.7. Estructura química del líquido iónico [OMIM]BF<sub>4</sub>.

El líquido iónico presenta las siguientes propiedades físicas:

Temperatura de fusión: -82 °C.

Temperatura de descomposición: 417 °C.

Densidad (20 °C): 1,12 g/cm<sup>3</sup>.

Viscosidad (20 °C): 0,20 Pa s.

El análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del LI se presenta en la Figura 3.8:

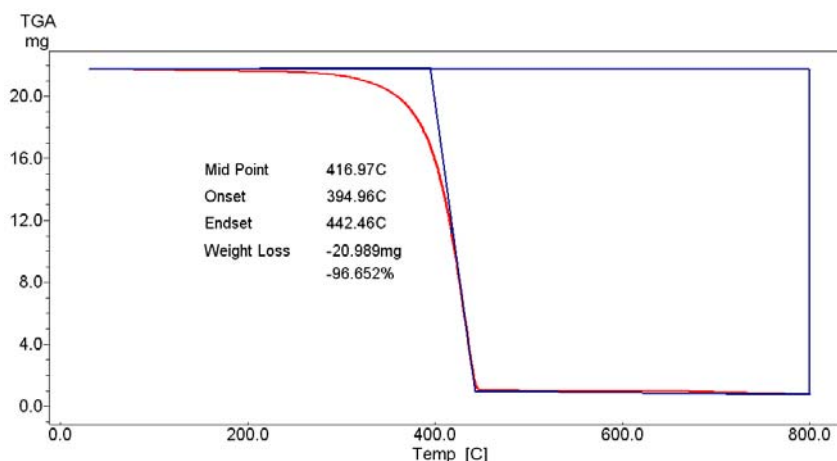


Figura 3.8. Análisis termogravimétrico en  $N_2$  del líquido iónico [OMIM] $BF_4$ .

El espectro FT-IR de este líquido iónico se muestra en la Figura 3.9.

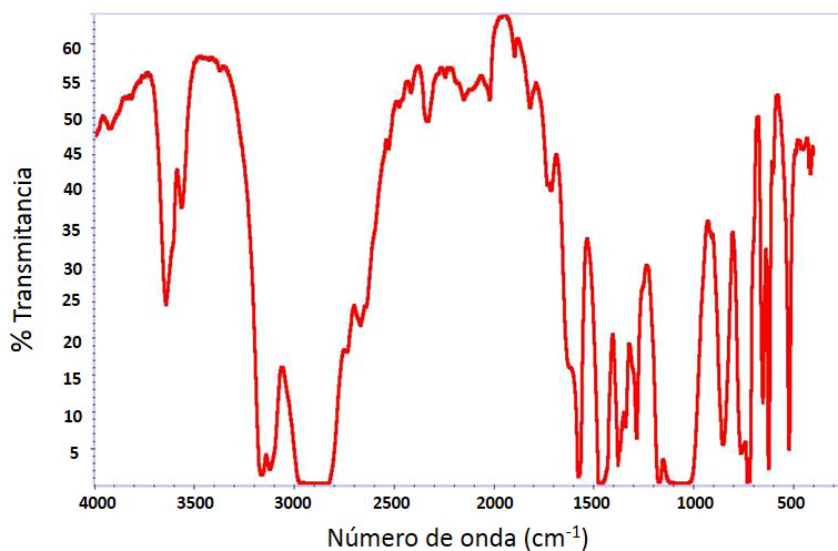


Figura 3.9. Espectro infrarrojo del líquido iónico [OMIM] $BF_4$ .

## 3.2. Equipos

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo de la presente tesis se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado según su empleo:

1. Para la preparación de muestras.
2. En técnicas de caracterización y análisis.



### 3.2.1. Equipos para la preparación de muestras

#### 3.2.1.1. Balanza de precisión

Se ha empleado la balanza de precisión Sartorius Entris224i-1S (Figura 3.10) para la preparación de las nanofases híbridas y nuevos nanocomposites y en general, para realizar las medidas de masa necesarias para llevar a cabo todos los estudios. La balanza posee un rango de pesada de 220 g con un rango de tara de 0,0001 g. Está provista de una cámara de pesada de 230 mm de altura.



*Figura 3.10. Balanza de precisión Entris224i-1S de Sartorius.*

#### 3.2.1.2. Ultrasonidos

Para la preparación de las nanofases híbridas de óxido de grafeno con nanotubos de carbono y líquido iónico (GO-NT y GO-LI), y con el fin de mejorar la dispersión de las nanofases, se ha utilizado un generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius (Goettingeng, Alemania), representado en la Figura 3.11.

El dispersor puede alcanzar una potencia de salida de 400 W. La amplitud de los ultrasonidos puede variarse entre un 20% y un 100% de la potencia máxima con intervalos de tiempo entre 0,2 y 1 s. La sonda está fabricada con una aleación base titanio.



*Figura 3.11. Homogeneizador ultrasónico Labsonic M.*

### 3.2.1.3. Molino ultracentrífugo

La molienda de la granza se ha realizado en un molino ultracentrífugo RETSCH (Haan, Alemania), modelo ZM 200, que se muestra en la Figura 3.12.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarrápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos. La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente hacia afuera por la aceleración centrífuga y choca con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa.



*Figura 3.12. Molino RETSCH, modelo ZM 200 con detalle de las cuchillas.*

La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la Tabla 3.3 se resumen las principales características del equipo.

*Tabla 3.3. Características técnicas del molino RETSCH, modelo ZM 200.*

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 $\mu\text{m}$
Velocidad del motor a 50 Hz	6.000 – 18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9 – 92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

### 3.2.1.4. Estufa de vacío

Se ha utilizado una estufa Binder APT VD23 (Figura 3. 13) para preparar las nanofases híbridas y para secar las muestras en polvo, tanto del polímero puro como de las distintas mezclas de los nanocomposites, antes de procesarlas en la micro-extrusora. La potencia

nominal de la estufa es de 800 W y permite trabajar desde temperatura ambiente hasta 200 °C con una precisión de  $\pm 3$  °C. Además, tiene la posibilidad de conexión a vacío, con una presión mínima soportada de 0,01 mbar.



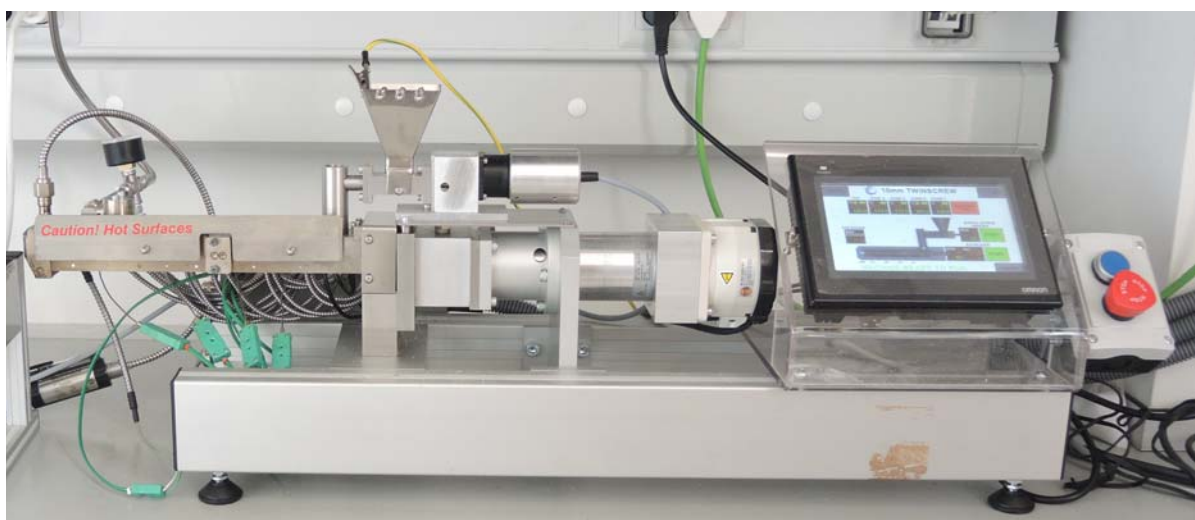
*Figura 3.13 Estufa de vacío BINDER ATP VD 23.*

### 3.2.1.5. Cámara de acondicionamiento

En el caso del polímero puro (PMMA) y sus nanocomposites, fue necesario estabilizar las probetas a 25 °C y HR 50% durante 24 horas, en una cámara atmosférica SANYO MTH-2200, previamente a su caracterización y a la realización de los ensayos dinámico-mecánicos, de acuerdo con la norma ISO 291 [197].

### 3.2.1.6. Línea de micro-extrusión

Para obtener mezclas homogéneas de los distintos nanocomposites con las nanofases uniformemente distribuidas en la matriz polimérica, se utilizó una micro-extrusora de doble husillo corrotante TwinLab 10 mm de la casa *TwinTech Extrusion Ltd, United Kingdom* (Figura 3.14).



*Figura 3.14. Micro-extrusora TwinLab 10 mm.*

La extrusión es un proceso continuo, utilizado en la operación denominada “*compounding*”, que consiste en la mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc. Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación). El material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.

Dado que los polímeros termoplásticos están constituidos por largas cadenas moleculares (más o menos ramificadas) enredadas, las cuales son sensibles al calor y a los esfuerzos mecánicos, el reto del “*compounding*” consiste en fundir y obtener una mezcla homogénea con el menor aporte de energía posible con el fin de alterar lo mínimo posible las propiedades del material resultante.

De manera general las extrusoras se clasifican en monohusillo (cuando sólo tienen un tornillo) y de doble husillo (cuando contienen dos tornillos). Nos centraremos en las extrusoras de doble husillo, ya que la empleada en el desarrollo del trabajo es de este tipo. Comercialmente hay disponibles tres tipos de extrusoras de doble tornillo: Corrotantes con husillos entrelazados, contrarrotantes con husillos entrelazados y contrarrotantes con husillos no entrelazados. De éstas, sólo las del primer tipo son eficientes utilizando la energía mecánica de rotación para fundir los materiales termoplásticos ya que las del segundo tipo son bombas de desplazamiento positivo con relativamente poca capacidad de mezcla y las del tercer tipo suelen utilizarse en extrusión reactiva (polimerización) y para devolatilizar disolventes monómeros.

La utilizada es de doble husillo corrotante entrelazado (Figura 3.15), ya que los tornillos giran en la misma dirección y los filetes de uno de los tornillos se proyectan dentro de los canales del otro tornillo. Este tipo de extrusoras no tienden a acumular material en ningún punto alrededor de los husillos, siendo la presión la misma en toda su superficie, no existiendo por tanto diferencias de presión transversales que empujen los husillos hacia las paredes de la camisa. Por esta razón se pueden mantener tolerancias menores entre los husillos y la camisa, esto es, pueden estar perfectamente conjugados sin temor a desgastar los husillos y la camisa. Además, las hélices de un husillo barren y limpian el canal del otro husillo, produciéndose una acción de autolimpieza.

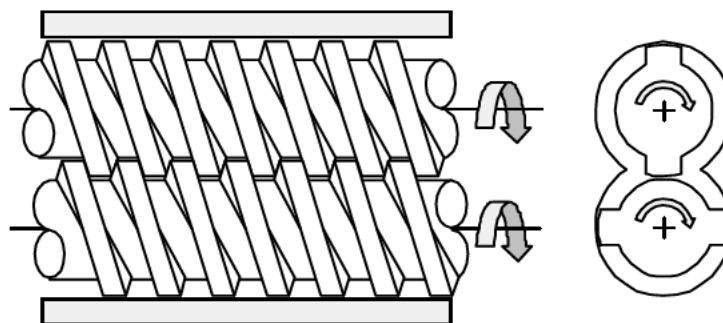


Figura 3.15. Configuración de doble husillo corrotante entrelazado.

De manera general, las extrusoras se construyen de forma modular, estando constituidas por una tolva, por la sección de la camisa, los elementos de los husillos y un sistema atemperador.

Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Se ha utilizado una alimentación del tipo “starve fed”(Figura 3.16), lo que significa que ni la tolva de alimentación ni el husillo en la zona de alimentación están llenos. En este caso, es un pequeño tornillo “feeder” el que controla la alimentación a la máquina, siendo por tanto independiente el caudal de alimentación de la velocidad de giro del husillo.

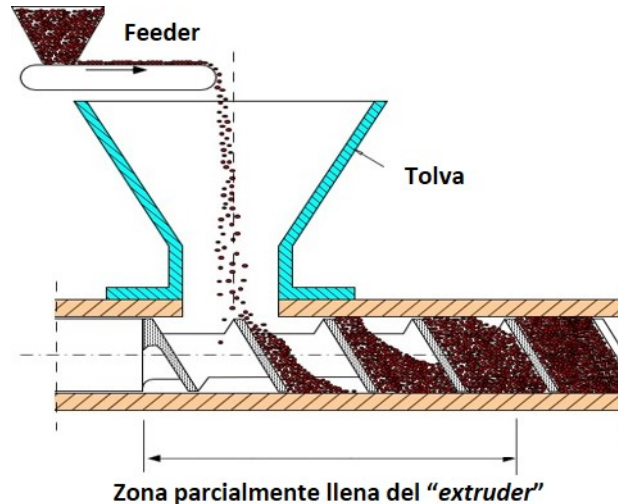


Figura 3.16. Esquema de alimentación tipo “starve fed”.

Con este tipo de alimentación, para un caudal de alimentación constante, la velocidad de giro del husillo puede ir desde un mínimo para que este no se llene en su zona de alimentación hasta el valor máximo que dé la reductora, acoplada al motor del extrusor. A mayor velocidad de giro del husillo, más se vacía este.

En este modo de alimentación, para una velocidad de giro del tornillo constante, el caudal de alimentación puede variar desde la dosificación mínima del alimentador hasta un caudal máximo a partir del cual se llene la zona de alimentación del extrusor. A mayor caudal de alimentación mayor llenado del husillo.

La camisa, además de la zona de alimentación donde se carga el material todavía sólido y empieza su transporte y fundido, cuenta con otras zonas donde se plastifica y mezcla el material, calefactadas por resistencias eléctricas y refrigeradas a su vez por aire para mantener la temperatura prefijada. En la zona de plastificado se compacta y homogeneiza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora podemos obtener granza, lámina, tubo, etc. La camisa se diseña con una sección rectangular para asegurar un flujo de calor uniforme desde el exterior de la misma hacia el interior.

Los husillos (*extrusor*) desempeñan multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello son considerados las piezas clave de la extrusora. Estos husillos son modulares, estando constituidos por un alma o eje, de sección hexagonal o estrellada sobre el que se montan diferentes elementos que van a su vez constituyendo zonas, las cuales dependiendo de la formulación a procesar y de su distancia a la alimentación de la máquina tienen diferentes funciones, determinadas por sus características geométricas. Además, las configuraciones de zonas consecutivas no son independientes, sino que están relacionadas con la anterior y posterior, según las funciones realizadas.



En la zona del husillo constituida por elementos de transporte, en función del número de filetes presentes en cada elemento, se crean múltiples canales longitudinalmente abiertos que se combinan entre sí para producir una mezcla eficiente. Estos canales longitudinalmente abiertos van en paralelo aislados unos de otros, siendo por tanto a su vez transversalmente cerrados.

En las zonas del husillo donde aparecen los bloques de amasado “*kneading elements*” u otro tipo de elementos mezcladores, se crean canales transversalmente abiertos que permiten la mezcla y el amasado del material que estaba siendo transportado por los elementos de transporte (Figura 3.17). Esta gran capacidad de mezcla es la razón por la que este tipo de extrusores se usan de forma eficiente para realizar el compounding de formulaciones complejas.

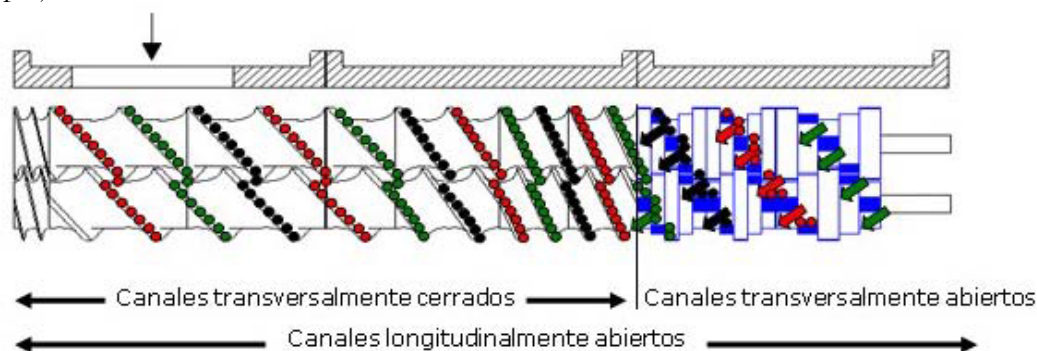


Figura 3.17. Esquema de los distintos canales abiertos y cerrados en husillos.

La camisa metálica “*barrel*” donde se aloja el husillo debe tener la longitud suficiente ( $L$ ), que proporcione la mayor superficie de transmisión de calor posible, y de 16 a 40 veces mayor que el diámetro del tornillo ( $D$ ), para obtener un mezclado y una homogeneización eficiente del material. La relación entre la longitud y el diámetro del husillo, se expresa como  $L/D$ . Este cociente, por tanto, determina la capacidad de plastificado del husillo.

Para conseguir la fusión total del material dentro de la extrusora, además de la fricción, es necesario un aporte externo de calor mediante un sistema de atemperado. Este sistema se divide en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir la distribución de temperatura (perfil de temperaturas) deseada dentro del cilindro. El control de las temperaturas se efectúa mediante termopares.

La extrusora TwinLab utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de cinco zonas distintas de calefacción independientes. En la Tabla 3.4 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

El motor que incorpora la micro-extrusora suministra la energía necesaria para producir la alimentación del material, parte de su fusión, su transporte y el bombeo a través del cabezal y la boquilla. Opera con corriente continua (DC), lo que permite un amplio rango de velocidades de giro, bajo nivel de ruido y un preciso control de la velocidad.

Trabaja a tensión variable (110/220/230/240 V; 50/60 Hz), y suministra una potencia de 400 W (0,536 HP) para el rendimiento que ofrece el equipo (entre 0,01 y 2 Kg/h). Cabe señalar que esta potencia es muy superior a la recomendada para aplicaciones donde se precisa un alto requerimiento de mezclado (1 HP por cada 1,3 a 2,3 Kg/h), ya que en el presente trabajo el rendimiento máximo será de unos 0,3 Kg/h.

Tabla 3.4. Características técnicas de la micro-extrusora TwinLab 10 mm.

Número de husillos	2
Diámetro del husillo	10 mm
Largo del tornillo	250 mm
L/D	25
Sentido de giro del tornillo	Ambos a la izquierda en la dirección de desplazamiento
Velocidad giro tornillo feeder (máx)	20 rpm
Velocidad giro tornillo husillo (máx)	200 rpm
Par del husillo (máx)	4 N·m
Temperatura del cilindro (máx)	420° C

Dicho motor lleva acoplado un reductor planetario de dos etapas para adecuar la velocidad del motor a la velocidad requerida por el tornillo. El reductor reduce la velocidad hasta en un 20:1.

La micro-extrusora opera desde temperatura ambiente hasta 420°C, y dispone de cinco termopares y dispositivos de calefacción que permitan el control preciso de la temperatura de todas las zonas del cilindro. Cuenta además con un sistema de venteo y de una bomba de vacío para la retirada de los gases volátiles del interior del cilindro de extrusión.

El equipo permite variar con una precisión ( $\pm 1,5\%$ ) el caudal másico de alimentación y las revoluciones del tornillo y cuenta con un sistema de control que permite medir y registrar todos los parámetros clave del proceso de extrusión, tales como: las revoluciones del tornillo, la velocidad de alimentación, las temperaturas de operación en las distintas zonas del cilindro, la presión en la cabeza de la boquilla y el par de giro del tornillo.

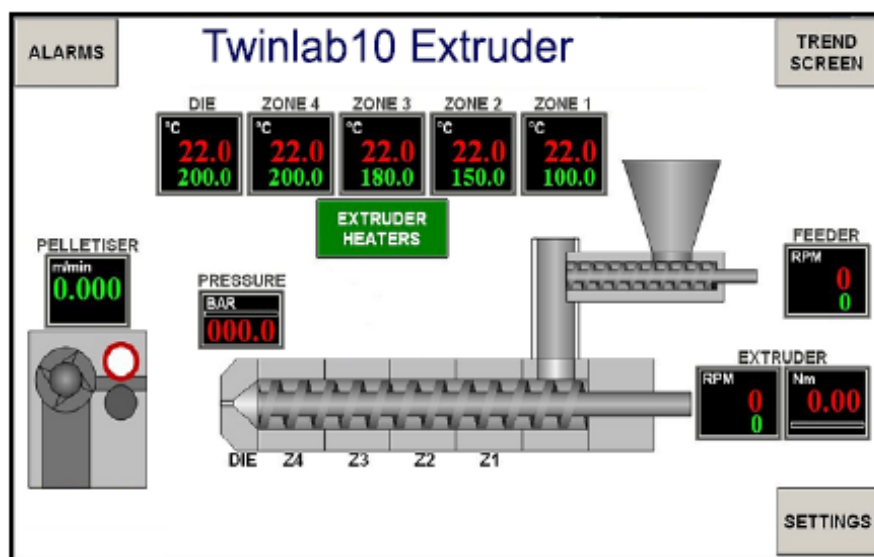
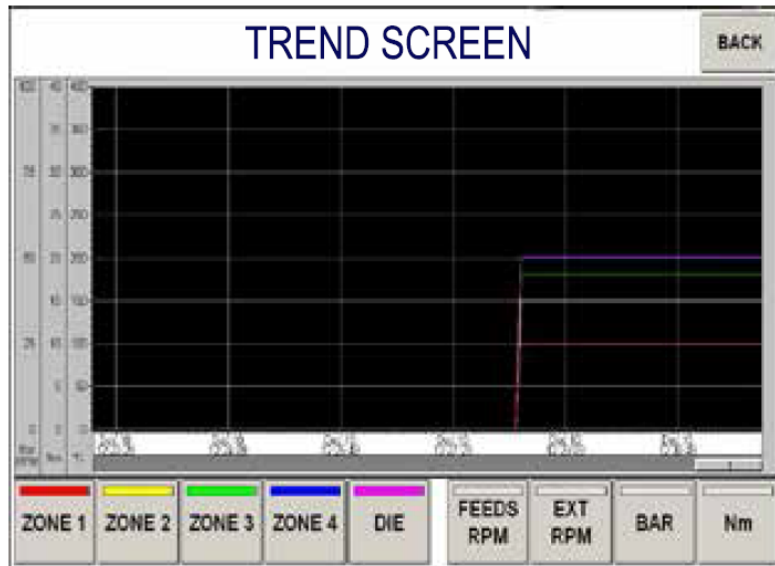


Figura 3.18. Panel de operación de la microextrusora.

El equipo cuenta además con un panel de operación (Figura 3.18), fácil de usar que proporciona funciones gráficas e indica y registra los valores instantáneos de los parámetros clave de extrusión (Figura 3.19). Está conectado a un PC y dispone del hardware/software

que permite la descarga de los archivos generados durante el proceso para su posterior análisis.



*Figura 3.19. Registro de los parámetros clave de extrusión.*

#### 3.2.1.6.1. Configuración del tornillo

Como se puede ver en la Figura 3.20, las hélices de un husillo ajustan perfectamente en los canales del otro, de manera que los husillos están entrelazados. Los elementos montados en los husillos son los responsables de impartir las fuerzas de cizalla al polímero y de mezclar y dispersar las cargas y aditivos que se añaden por la zona de alimentación.



*Figura 3.20. Doble husillo corrotante y entrelazado.*

Cada uno de los husillos consta de un total de 26 elementos. Estos elementos van montados sobre una varilla de sección hexagonal de 265 mm de longitud y 3 mm de lado. El diámetro exterior de todos los elementos es de 10,5 mm. Se distinguen dos clases diferentes de elementos: los elementos estándar o de transporte, contruidos como una hélice continua y los elementos mezcladores o también llamados bloques de amasado, contruidos como discos individuales. Los elementos de transporte son los verdaderos impulsores del material a través del extrusor. Los elementos mezcladores se caracterizan por su longitud total, el número de discos y por el ángulo entre dos discos sucesivos. Son los encargados de distribuir y dispersar de manera óptima la mezcla de la matriz fundida con las nanofases de grafeno utilizadas.

En la Tabla 3.5, se muestran los dos tipos de elementos de transporte FS (D/2 y D) con la misma geometría y distintas longitudes y los dos tipos de elementos mezcladores BLOCK (60F y 90A) que tienen la misma longitud y número de discos (4) pero distintos ángulos de inclinación.





En la *segunda zona de compresión (fusión o transición)* se monta un elemento de transporte del Tipo D/2, cinco elementos del Tipo D, y tres elementos mezcladores siguiendo el mismo procedimiento que en la zona de mezcla anterior. Por último, la *tercera zona de dosificación* está formada por los seis elementos de transporte que restan del Tipo D. El último de estos elementos (1D DISCH), es el que presenta una sección circular y no hexagonal, como en el resto.

Con esta configuración de los husillos y debido a la curvatura y al aumento de la profundidad de la garganta del elemento de transporte, la velocidad de cizalla aumentará conforme: a) Disminuya el caudal de alimentación, manteniendo constante la velocidad de rotación del husillo (Figura 3.22.a) y b) Aumente la velocidad de rotación del husillo, manteniendo el caudal de alimentación constante (Figura 3.22.b).

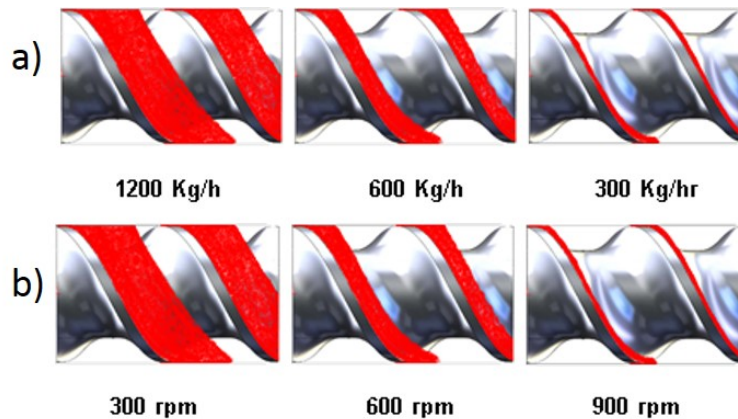


Figura 3.22. Variación del perfil de llenado con: a) Caudal de alimentación; b) Velocidad de rotación del husillo.

Por tanto, variando la velocidad del husillo y el caudal de alimentación se pueden conseguir distintos grados de llenado en los diferentes elementos del husillo (perfil de llenado en rojo en la Figura 3.22).

Los elementos de husillo de tipo restrictivo, se usan para invertir parcialmente el flujo de avance de material fundido (reflujo) y crear zonas determinadas de llenado. Estas zonas del husillo completamente llenas dan lugar a elevadas tensiones de cizalla y tiempos de residencia elevados, necesarios para realizar una buena mezcla dispersiva.

### 3.2.1.6.2. Bañera de enfriamiento

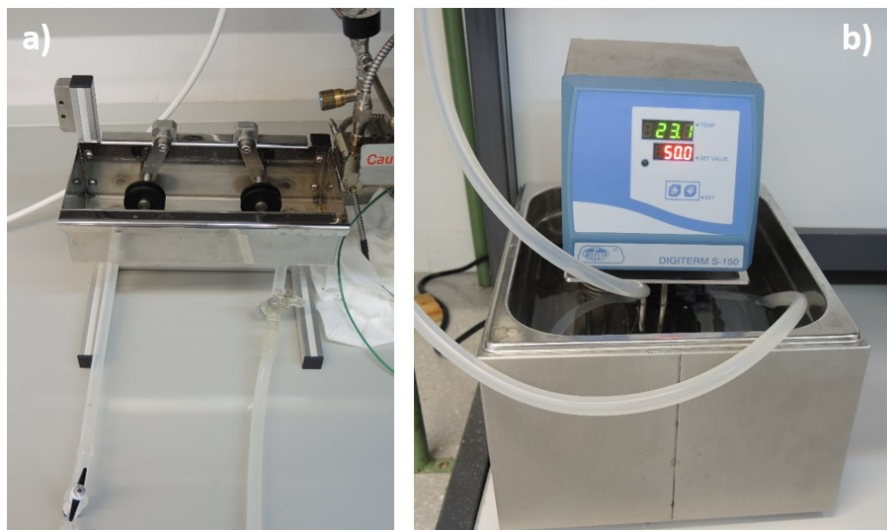
El material fundido que sale por la boquilla de extrusión debe enfriarse convenientemente para que su forma permanezca estable, ya que si se enfría de manera brusca sufre una importante contracción.

La velocidad de enfriamiento es casi siempre un parámetro crítico que puede influir en las propiedades y comportamiento del material y, en consecuencia, de los objetos fabricados, sobre todo cuando en el proceso de transformación han estado sometidos a importantes esfuerzos de tracción y/o de cizalla, que proporcionan a las macromoléculas un deslizamiento y estirado en la misma dirección.

Al cesar estos esfuerzos el material comienza a relajarse (sus moléculas tienden a adoptar la posición ovillada correspondiente al mínimo de energía, o a empaquetarse formando

cristalitos) tanto más lentamente, cuanto más próxima se encuentre la temperatura de transición vítrea. Si la masa se endurece antes de que la relajación se complete, como ocurre en la mayoría de los casos, las tensiones quedan congeladas y dan lugar a una cierta anisotropía. La velocidad de enfriamiento afecta también al crecimiento de las estructuras cristalinas que tanta influencia tienen en las propiedades y comportamiento de los materiales termoplásticos.

Para evitar la contracción del hilo extruido se debe estimar la temperatura a la que debe mantenerse el agua en el baño de enfriamiento (Figura 3.23.a). Para ello se debe instalar en la bañera un termómetro y añadir agua caliente, observando a partir de qué temperatura del baño comienza la contracción. Detectada esta temperatura de contracción, se utiliza un sistema de recirculación de agua termostatzado (Figura 3.23.b), que mantiene el agua 5 °C por encima de la temperatura de contracción.



*Figura 3.23. a) Bañera de enfriamiento; b) Sistema de recirculación de agua termostatzado.*

Una vez se alcanza esta temperatura en la cuba del sistema de calentamiento, se abren las válvulas de entrada y de salida de la bañera de enfriamiento para recircular el agua por el circuito y estabilizar el nivel de la bañera. Tras estabilizar el nivel de agua en la bañera, con la ayuda de un termómetro se comprueba que la temperatura del baño está por encima de la temperatura deseada.

## **3.2.2. Equipos para caracterización y análisis**

### **3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El empleo del microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N (Figura 3.24), permitió la observación de las superficies de criofractura de las muestras de PMMA puras y de los distintos nanocomposites preparados con distintas condiciones de proceso.



Figura 3.24. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N.

Este equipo permite la obtención de imágenes en alto vacío y con presión variable. A continuación, se detallan las principales características que posee el mismo.

- ✓ Cañón de electrones con un voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV, ajustable por pasos.
- ✓ Fuente de electrones con filamento de wolframio, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón.
- ✓ Sistema de lentes con supresión de histéresis. Corriente de sonda con ajuste manual o automático, ajustable de 1 pA a 1 mA. Corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- ✓ Movimientos motorizados en los ejes X e Y.
- ✓ Resolución de imagen de electrones secundarios de al menos 3 nm, en modo de alto vacío.
- ✓ Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.
- ✓ Rango de magnificación desde 18x hasta 300000x, en más de 60 etapas.
- ✓ Cámara infrarroja.
- ✓ Sistema de vacío con control de evacuación, provisto de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.
- ✓ Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino. Rastreo automático del foco.

Además, el microscopio lleva acoplado un analizador por energías dispersivas de rayos X (EDX), XFlash 5010 de Bruker AXS Microanalysis con una resolución de 129 eV en el pico  $K\alpha$  del Mn a la mitad de su altura, un área activa de 10 mm<sup>2</sup> y es capaz de registrar hasta 750000 cps. Está equipado con la aplicación informática Espirit Quantax 400 que permite manejar espectros de energías dispersivas de rayos X, perfiles de distribución de elementos a lo largo de una línea y mapas de distribución de elementos en un área seleccionada, *mapping*.

Para la obtención de imágenes y análisis en muestras no conductoras, es posible trabajar a medio vacío (70 MPa) y obtener imágenes mediante la señal procedente de electrones retrodispersados, mientras que en otros casos es necesario metalizar la muestra con Pt mediante la técnica de *sputter coating* en el equipo SC7610 de Quorum Technologies.

### 3.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis morfológico tanto de las nanofases utilizadas como de los nanocomposites obtenidos se completó mediante microscopía electrónica de transmisión utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), modelo JEM-2010 de JEOL (Figura 3.25). El equipo puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV y permite una resolución entre líneas de 0,14 nm y entre puntos de 0,25 nm.

Para la obtención de las micrografías se ha empleado la cámara de adquisición de imágenes Gatan modelo Orius SC600 que se encuentra montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes Gatan Digital Micrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0.



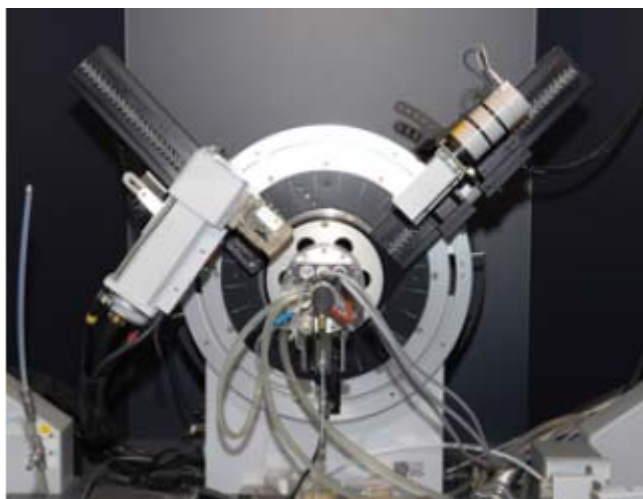
*Figura 3.25. Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010.*

### 3.2.2.3. Difractómetro de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X para determinar el ordenamiento molecular de las nanofases utilizadas y en los nanocomposites preparados, se han realizado con el equipo Bruker D8 Advance (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA), con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , (Figura 3.26). El equipo utilizado en este trabajo posee un goniómetro Theta/Theta vertical que permite el ajuste continuo del círculo de medida. Algunas de sus prestaciones son:

- ✓ Operación en horizontal y vertical.
- ✓ Amplitud de paso mínimo de  $0,0001^\circ$ .
- ✓ Posicionamiento angular mediante codificadores ópticos.
- ✓ Margen angular ( $\theta$ ):  $0^\circ$  a  $360^\circ$ . Rango de medida ( $2\theta$ ):  $0^\circ$  a  $168^\circ$ .





*Figura 3.26. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance.*

Posee además un generador de rayos X Kristalloflex K 760-80F de 3000 W de potencia, tensión e intensidad de corriente regulables de forma continua entre 20 y 60 kV y 5 y 80 mA, respectivamente, y estabilidad de  $\pm 0,001\%$ .

#### **3.2.2.4. Espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR)**

Se ha utilizado el espectrofotómetro FT-IR Nicolet 5700 de Thermo Scientific (Figura 3.27) para caracterizar tanto las nanofases utilizadas como los nanocomposites obtenidos.



*Figura 3.27. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet 5700.*

El equipo posee un sistema óptico que emplea el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático generado por el propio mecanismo interferométrico y dispone de una bancada óptica monobloque. A continuación, se citan sus principales características:

- ✓ Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo, asistido por láser.
- ✓ Resolución superior a  $0,5\text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre  $0,158$  y  $5,06\text{ cm/s}$ .
- ✓ Precisión en longitud de onda por encima de  $0,01\text{ cm}^{-1}$  para cada dato, medida a  $2000\text{ cm}^{-1}$  y controlada por láser.

- ✓ Precisión en ordenadas superior al 0,07 % de desviación, medida a  $4\text{ cm}^{-1}$  con lámina de poliestireno de  $8\text{ }\mu\text{m}$ .
- ✓ Fuente infrarroja cerámica, trabajando a  $1798^{\circ}\text{C}$ , con un intervalo espectral de  $9600$  a  $15\text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ Láser de referencia de helio-neón, operando a  $15798\text{ cm}^{-1}$ , prealineado y de alta capacidad.
- ✓ Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- ✓ Programa Omnic, para la evaluación y manipulación de espectros.
- ✓ Accesorio Smart Orbit, para el análisis por reflexión total atenuada (ATR) de sólidos y líquidos.

### 3.2.2.5. Espectrofotómetro Raman

Para determinar la composición química y estructural de las nanofases utilizadas y de los nanocomposites obtenidos, se ha utilizado un microscopio Raman confocal Renishaw in Via (Figura 3.28).



*Figura 3.28. Espectrofotómetro Raman confocal Renishaw in Via.*

Este equipo posee dos fuentes de excitación, un diodo láser de  $785\text{ nm}$  y un láser de argón de  $514\text{ nm}$  de Láser-Physics, ambos refrigerados por aire y con potencias de salida de  $300\text{ mW}$  y  $20\text{ mW}$ , respectivamente.

Además, el microscopio Raman incorpora dos redes de difracción de alta resolución, una de  $1200\text{ l/mm}$  para el láser de  $785\text{ nm}$  y otra de  $1800\text{ l/mm}$  para el láser de  $514\text{ nm}$ . También posee dos juegos de lentes intercambiables. Las principales especificaciones del equipo son las siguientes:

- ✓ Rango espectral hasta  $4000$  para el láser de  $785\text{ nm}$  y hasta  $9000$  para láser de  $514\text{ nm}$ .
- ✓ Resolución espectral superior a  $1\text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ Precisión de la medida de la frecuencia Raman:  $0,2\text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ Spot láser variable de  $1$  a  $300\text{ }\mu\text{m}$  según el objetivo y la longitud de onda.
- ✓ Función extended Scan. Detector cámara CCD ampliada para NIR y UV, refrigerada por sistema Peltier ( $-70^{\circ}\text{C}$ ).
- ✓ Microscopio confocal Leica DMLM con confocalidad totalmente controlada vía software y resolución espacial de  $1\text{ }\mu\text{m}$  lateral y  $2\text{ }\mu\text{m}$  en profundidad. Dispone de objetivos N-PLAN de 5x, 20x, 50x y 100x.

- ✓ Referencia interna de silicio y fuente de calibración multilínea (mezcla de He y Ar).
- ✓ Plataforma motorizada XYZ para *mapping*.
- ✓ Software Wire 2.0 para control del instrumento y tratamiento de los datos.

En todos los análisis realizados en este trabajo se ha empleado el láser de longitud de onda de 514 nm.

### 3.2.2.6. Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para identificar y realizar una estimación de los grupos funcionales presentes en las superficies de las nanofases híbridas obtenidas (GO-NT y GO-LI) y utilizadas posteriormente en la preparación de los nanocomposites se ha empleado el equipo K-Alpha de Thermo-Scientific (Figura 3.29).

El analizador hemisférico alfa opera en modo de energía constante con energías de paso de exploración de sondeo de 200 eV para medir toda la banda de energía y 50 eV en una exploración estrecha para la medida selectiva de los elementos particulares.

Los datos XPS obtenidos se analizan con el software Advantage. Se utiliza una función de fondo inteligente para aproximar los fondos experimentales y la composición elemental de superficie se calcula a partir de áreas de pico suplantadas en segundo plano.



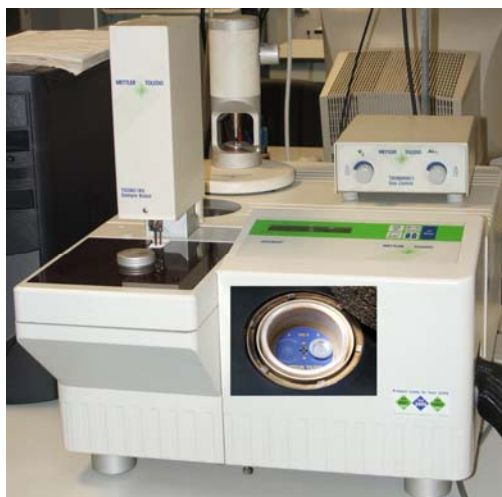
*Figura 3.29. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X K-Alpha de Thermo-Scientific.*

### 3.2.2.7. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis que permite determinar los episodios térmicos que sufre una muestra cuando se somete a un programa de temperatura controlado, comparado con un material de referencia.

El calorímetro diferencial empleado para determinar las temperaturas de transición vítrea de las muestras de PMMA puras y modificadas con las distintas nanofases, es el modelo DSC-822e de Mettler Toledo (Figura 3.30).





*Figura 3.30. DSC 822e de Mettler Toledo con detalle del horno.*

Las características principales del equipo se recogen en la Tabla 3.6.

*Tabla 3.6. Características del DSC 822e de Mettler Toledo.*

Intervalo de temperatura	-150 – 700 °C
Exactitud térmica	$\pm 0,2$ °C
Reproducibilidad térmica	< 0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 a 200 °C/min. en incrementos de 0,01 °C
Tiempo de respuesta	< 2,3 s
Resolución	0,04 $\mu$ W
Software	STARe versión 8.10
Temperatura modulada	
Control automático de gases de purga	

### 3.2.2.8. Termobalanza (TGA)

Los análisis termogravimétricos realizados en el presente trabajo, tanto de las nanofases utilizadas como de los nuevos nanocomposites preparados, se han realizado en el equipo TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Figura 3.31).



*Figura 3.31. TGA/DSC 1 HT de Mettler-Toledo.*

La termobalanza cuenta con las siguientes características (Tabla 3.7).

*Tabla 3.7. Características de la termobalanza.*

Horno horizontal	Temperatura ambiente hasta 1600 °C
Exactitud térmica	$\pm 0,5$ °C
Reproducibilidad térmica	$\pm 0,3$ °C
Carga máxima	1 g, tras el tarado
Resolución	0,1 $\mu$ g
Deriva de la línea de base	< 2 $\mu$ g
Control automático de gases de purga	0 a 200 ml/min
Registro simultáneo de la señal de flujo de calor	
Robot automuestreador de 34 posiciones	

### 3.2.2.9. Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Se ha utilizado un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Figura 3.32), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los nanocompuestos preparados. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas. De este modo, se ha determinado la evolución del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdida ( $E''$ ) y de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura.

El equipo dispone de un diseño de motor y transductor combinados, que incorpora un motor de accionamiento lineal sin contacto para controlar el esfuerzo y medir la deformación con un lector óptico de alta sensibilidad.



Figura 3.32. Analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments.

En la Tabla 3.8 se muestran sus características técnicas.

Tabla 3.8. Características técnicas DMA Q800.

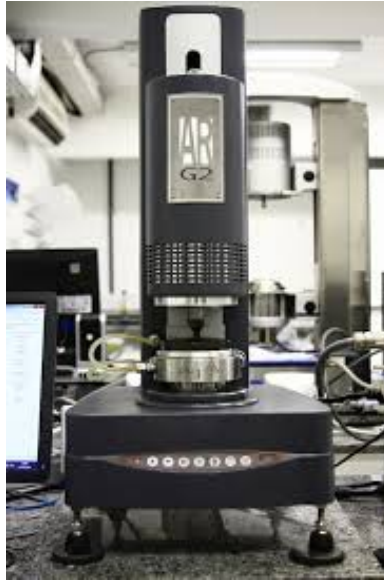
Rango de fuerza	$10^{-4}$ N hasta 18 N
Resolución de fuerza	$10^{-5}$ N
Resolución de deformación	1 nm
Rango de módulo	$10^3$ a $3 \cdot 10^{12}$ Pa
Precisión de módulo	$\pm 1\%$
Rango de frecuencia	0,01 a 200 Hz
Rango de temperatura	- 150 a 600 °C
Ritmo de calentamiento/enfriamiento	0,1 a 20 °C/min
Estabilidad isotérmica	$\pm 0,1$ °C

El equipo dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un dispositivo de enfriamiento con gas, lo que permite su funcionamiento en un amplio rango de temperaturas.

El equipo cuenta con el Software “TA Instrument Explorer” que permite el control externo de la máquina, la calibración de la posición y la programación del modo de ensayo y de los parámetros que pueden ser modificados. También cuenta con el Software “TA Universal Analysis” para poder visualizar las señales y analizar sus valores característicos, entre otras posibilidades.

### 3.2.2.10. Reómetro

El equipo empleado para realizar los ensayos reológicos ha sido el reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments (Figura 3.33). El equipo posee un sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso del par de torsión.



*Figura 3.33. Reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments.*

Sus características y especificaciones son las siguientes:

- ✓ Capacidad para realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- ✓ Capacidad para realizar estudios de viscoelasticidad de materiales y comportamiento cinético de reacciones de polimerización.
- ✓ Amplio rango de control de fuerza normal: 0,01 - 50 N.
- ✓ Rango de par de fuerzas en oscilación:  $3 \cdot 10^{-6}$  - 200 mN m.
- ✓ Rango de par de fuerzas en cizalla:  $10^{-5}$  - 200 mN m.
- ✓ Resolución del par de fuerzas: 0,1 nN m.
- ✓ Inercia del motor: 18  $\mu$ N m s.
- ✓ Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0 - 300 rad/s.
- ✓ Rango de velocidad angular en deformación controlada:  $1,4 \cdot 10^{-9}$  - 300 rad/s.
- ✓ Rango de frecuencias:  $7,5 \cdot 10^{-7}$  - 628 rad/s.
- ✓ Resolución en el desplazamiento: 25 nrad.
- ✓ Tiempo necesario para cambio en la velocidad: 7 ms.
- ✓ Tiempo necesario para cambio en la deformación: 30 ms.
- ✓ Rango de temperatura con plato Peltier: -20 - 200°C.
- ✓ Rango de temperatura con platos calientes: 30 - 400°C.

### 3.3. Procedimiento experimental

En la Figura 3.34 se muestra el esquema del procedimiento experimental que se ha seguido en el desarrollo de la presente tesis.

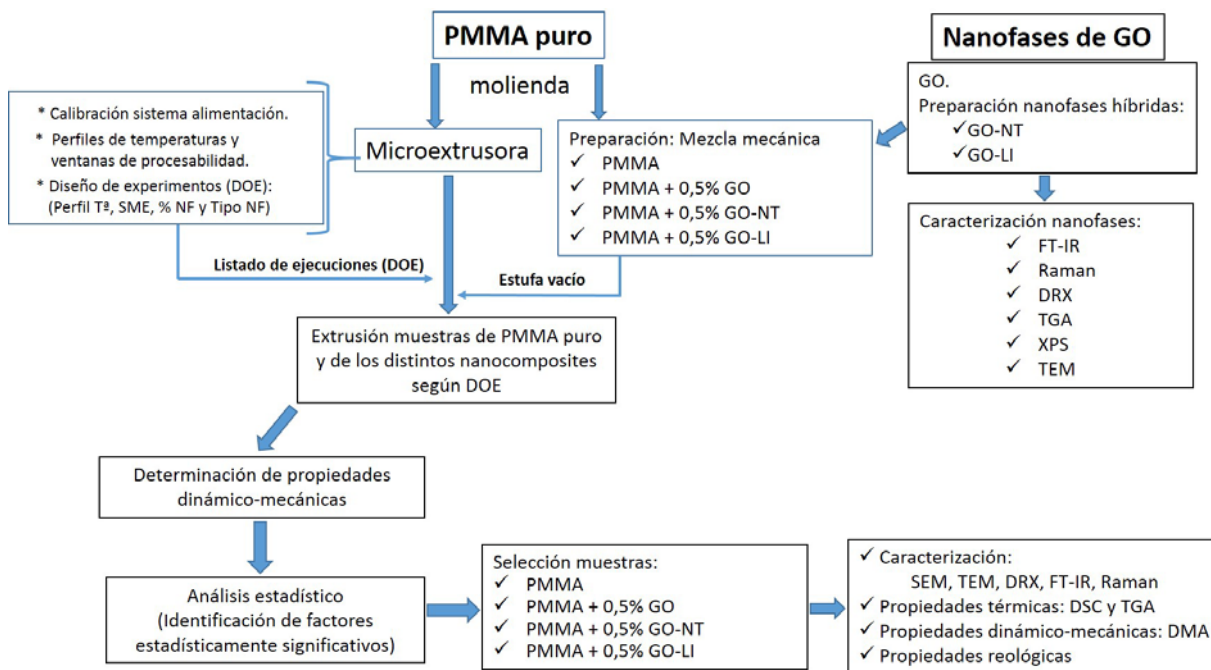


Figura 3.34. Procedimiento experimental.

#### 3.3.1. Preparación de las nanofases híbridas y de las distintas mezclas de polímero

##### 3.3.1.1. Nanofase híbrida GO-NT

En un matraz se mezclan 2,9996 g de GO y 1,0124 g de NT, se añaden 50 mL de etanol y se sonifica durante una hora al 100% de amplitud. Transcurrido el tiempo, se centrifuga y se separa el disolvente. La dispersión se seca en una estufa de vacío a 60° C durante 7 días.

##### 3.3.1.2. Nanofase híbrida GO-LI

Para preparar la nanofase híbrida de óxido de grafeno con líquido iónico, en un mortero de ágata se pesan 0,5 gr de GO a los que se añade 1 g de LI. La mezcla se somete a molienda mecánica en el mortero durante 10 minutos y la dispersión resultante se deposita en un vaso de precipitados con la ayuda de etanol. La operación se repite seis veces hasta dispersar 3 g de GO.

A continuación, la dispersión se somete a ultrasonidos durante una hora al 100% de amplitud y posteriormente se introduce en una estufa de vacío a 60° C hasta que se evapora el disolvente. El residuo se somete a una operación que consiste en cinco ciclos de lavado-centrifugado sucesivos con acetonitrilo para eliminar el exceso de líquido iónico. Tras la operación de lavado, la dispersión se seca en una estufa de vacío a 60° C durante 7 días.

### 3.3.1.3. Preparación de las mezclas de polímero

Para preparar las distintas mezclas de las nanofases con la matriz de PMMA, previamente se realizó la molienda de la granza del polímero puro en el molino ultracentrífugo RETSCH descrito en el Apartado 3.2.1.3.

Una vez obtenido el polímero puro en forma de polvo, se prepararon las distintas mezclas del polímero con el mismo contenido (0,5% en peso) de las distintas nanofases (GO, GO-NT y GO-LI) mediante mezcla mecánica. Tanto las muestras del polímero puro como de las distintas mezclas de los nanocomposites preparados se secaron en la estufa antes de procesarlas en la micro-extrusora.

### 3.3.2. Procesabilidad del PMMA puro mediante microextrusión

Antes de preparar los distintos nanocomposites de PMMA, fue necesario estudiar la procesabilidad del polímero puro. Para ello, se estableció un procedimiento que consta de las siguientes etapas:

#### 3.3.2.1. Calibración del caudal de alimentación

Para el proceso de microextrusión es necesario conseguir un flujo constante de alimentación de material a la extrusora. Dado que el polímero se va a alimentar desde la tolva del alimentador en forma de polvo, es necesario conocer el caudal de alimentación ( $Q$ ) que proporciona el *feeder* en función de su velocidad de giro (rpm). Para ello, se deposita el material molido en la tolva y se mide el caudal de alimentación (g/s) al husillo, para distintas velocidades de giro del *feeder* (rpm).

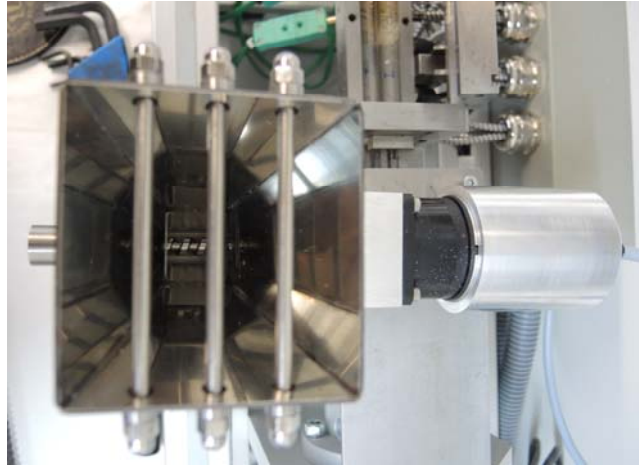
El procedimiento seguido consta de las siguientes etapas:

1. Moler las granzas del polímero puro en el molino ultracentrífugo RETSCH. Como las propiedades físicas y químicas de los sólidos varían en función de su distribución granulométrica, para asegurar la calidad constante del producto se realizó la molienda en las mismas condiciones (empleando 10000 rpm en el motor, el mismo rotor y el mismo tamiz de 1 mm de luz de malla) (Figura 3.35).



Figura 3.35. Rotor y tamiz utilizados para la molienda de la granza del polímero puro.

2. Se depositan en la tolva (Figura 3.36) unos 30 gramos de material molido y se mide el caudal de alimentación a la extrusora para distintas velocidades de giro (rpm) del *feeder*, seleccionadas en el display de la microextrusora. Las velocidades de giro elegidas fueron 5, 10, 15 y 20 rpm, siendo esta última la máxima velocidad de giro que proporciona el tornillo del *feeder*.



*Figura 3.36. Tolva con detalle del tornillo de alimentación de caudal a la extrusora.*

3. El proceso de calibración se realizó para todos los valores de velocidad de giro del *feeder* seleccionados. Fijado un valor concreto para la velocidad de giro del *feeder* en el display, se pone en marcha la microextrusora, ya que antes de activar el tornillo del *feeder* hay que activar el husillo. Una vez que el tornillo del *feeder* está lleno y empieza a caer material se mantiene el flujo durante tres minutos, pesando el material recogido en un vaso de precipitados con la ayuda de una balanza de precisión (Figura 3.37). Para asegurar la trazabilidad del proceso se usó la misma balanza para todas las muestras estudiadas.



*Figura 3.37. Proceso de calibración del caudal de alimentación proporcionado por el feeder.*

4. La operación se repite tres veces, obteniendo distintas tablas en las que se incluyen el peso en gramos recogidos en los tres minutos para cada valor de revoluciones por minuto del *feeder* y se calcula el caudal de alimentación en g/s.



5. Tras realizar las tres pruebas, se calculan los valores medios de peso y caudal obtenidos para cada material.
6. Una vez se obtienen todos los datos, se comprueba que el experimento sigue una recta de regresión lineal y se representa en una gráfica de dispersión el caudal de alimentación (g/s) que proporciona el *feeder* frente a su velocidad de giro (rpm).

### 3.3.2.2. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad

La temperatura de extrusión es sin duda uno de los principales parámetros a controlar en el proceso de extrusión, debido fundamentalmente al efecto que tiene sobre la viscosidad del polímero (su resistencia al flujo). La selección del perfil de temperaturas de extrusión debe hacerse de manera tal que permita reducir el consumo de potencia del motor de la extrusora a valores tales que estén en el intervalo de trabajo del equipo y, adicionalmente, se alcance una viscosidad del polímero adecuada para su procesamiento.

La temperatura óptima de extrusión de cada polímero depende de su distribución de pesos moleculares, representado desde el punto de vista reológico por su viscosidad y por su índice de fluidez. Los efectos de la temperatura de extrusión se observan más allá de la salida de la boquilla, ya que se reflejan en las características de la superficie del material extruido y en el grado de cristalización del mismo. Una de las propiedades más afectada por la modificación de la temperatura de extrusión es la resistencia al impacto en los productos.

Se ha evaluado la procesabilidad del polímero puro para dos perfiles de temperaturas distintos, uno de baja y otro de alta, encontrando las condiciones en que el material se puede procesar sin dificultad. Esto es, que el material que salga por la boquilla ni se queme o salga demasiado fluido (dificultad para recogerlo e introducirlo en el interior del baño), ni que salga crudo o sin fundir.

En la Figura 3.38, se muestran los dos perfiles de temperaturas seleccionados, teniendo en cuenta los valores recomendados por el fabricante y adaptándolos a las zonas particulares del husillo, de acuerdo con la configuración utilizada. En la zona de alimentación se ha reducido la temperatura para evitar la fusión del polímero y con ello la formación de tapones en la entrada del material.

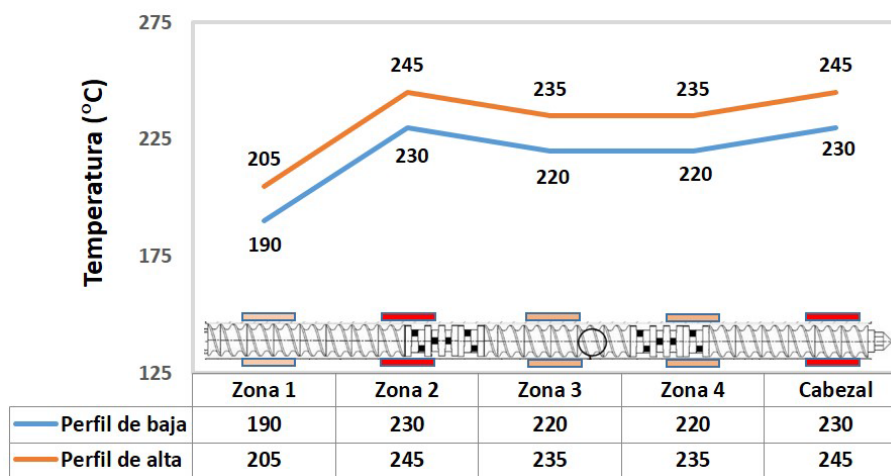


Figura 3.38. Perfiles de temperaturas propuestos para la extrusión de PMMA puro y de sus nanocomposites.



Para el polímero puro se han validado ambos perfiles de temperaturas realizando el siguiente procedimiento:

1. Se fijan en la pantalla de control de la extrusora las temperaturas de trabajo del perfil que se pretende validar, y se espera a que se alcancen dichas temperaturas. Una vez alcanzadas las temperaturas del perfil a validar, se deposita el polímero molido en la tolva de alimentación.
2. Se conecta la bomba de vacío y se fija la velocidad del tornillo de alimentación (*feeder*) en 10 rpm y las revoluciones del husillo (extrusor) en 150 rpm, pues estas son unas condiciones adecuadas de procesado. En este punto se pueden presentar tres circunstancias:
  - a) Si se va a verificar el perfil de alta temperatura y al extruir el material sale quemado, es decir, muy fluido y/o con color amarillento, se baja la temperatura del perfil unos 5 °C en cada zona y se repite de nuevo el procedimiento.
  - b) Si se va a verificar el perfil de baja temperatura, al extruir hay que comprobar que el material no salga crudo (sin fundir), es decir, con partículas sólidas en el material extruido. Si esto sucede, se eleva la temperatura del perfil unos 5 °C en cada zona y se repite de nuevo el procedimiento.
  - c) Que el material extruido salga en condiciones correctas, con lo que se valida el perfil de temperaturas elegido.

Una vez validados los perfiles de temperaturas de trabajo y comprobado que en las condiciones intermedias se consigue una buena procesabilidad, Figura 3.39 (cuadrado verde), se han determinado las ventanas de procesabilidad para cada uno de los perfiles de temperaturas establecidos. Para ello, se han determinado las condiciones extremas (puntos rojos), es decir, los puntos límite donde el material comienza a no ser procesable, teniendo en cuenta que el material se quemará o saldrá muy fluido para una velocidad del *feeder* baja y una velocidad del extrusor alta (máxima energía mecánica específica; SME, ver apartado 3.3.2.3). Por el contrario, el material saldrá crudo (sin fundir) cuando la velocidad del *feeder* sea alta y la del extrusor baja (mínima energía mecánica específica).

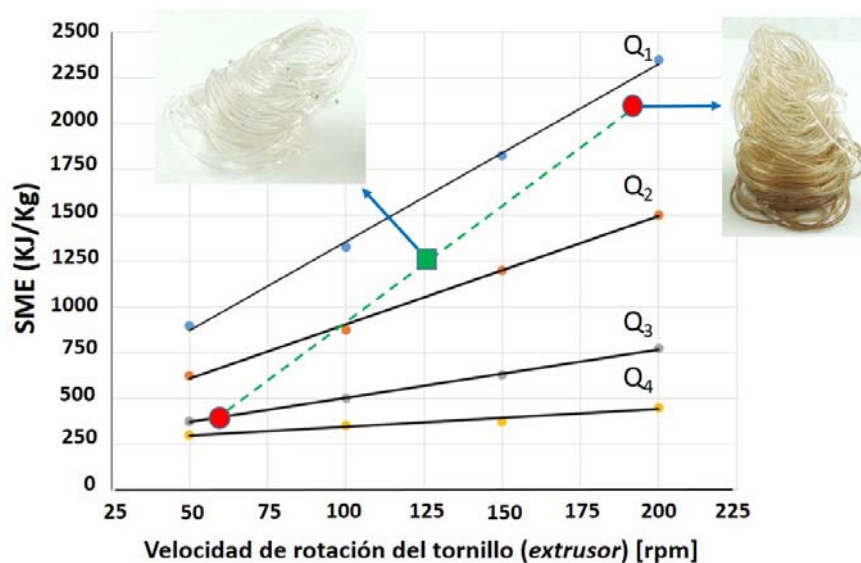


Figura 3.39. Gráfica tipo para la ventana de procesabilidad ( $Q$  = Caudal de alimentación).

### 3.3.2.3. Cálculo de los valores de energía mecánica específica (SME)

La energía mecánica específica, esto es, la energía mecánica por unidad de masa que se transfiere al material durante la extrusión, puede utilizarse para describir la influencia que ciertos parámetros de extrusión, como la velocidad de rotación del tornillo, el caudal de alimentación y la temperatura del cilindro, tienen sobre la dispersión de las nanofases en la matriz de PMMA y por tanto sobre las propiedades de los nanocomposites obtenidos.

De acuerdo al diseño de experimentos (DOE; ver apartado 3.3.2.4), se pretenden fijar dos valores de Energía Mecánica Específica (alto y bajo) para el polímero estudiado, de acuerdo con las gráficas obtenidas con ambos perfiles de temperaturas, en sus ventanas de procesabilidad.

Para el cálculo de los valores de la energía mecánica específica (SME) se ha establecido el siguiente procedimiento:

1. Se selecciona el perfil de temperaturas de trabajo y para una velocidad del *feeder* fijada en 10 rpm, se van cambiando las velocidades del extrusor a 50, 100, 150 y 200 rpm.
2. Se anotan los valores del par de torsión “ $\tau$ ” (torque) para cada velocidad de rotación del extrusor “N” y caudal de alimentación “Q” proporcionado por el *feeder*, que posteriormente se usaran para calcular el valor de SME mediante la siguiente expresión [399]:

$$SME (KJ / Kg) = \frac{\tau \cdot N}{Q} = \frac{[Torque (N \cdot m)] [v_{extruder} (rpm)] \left[ \frac{2\pi}{60} \right] / 1000}{Caudal (kg / h)} \times 3600$$

3. Durante todo el proceso se debe comprobar que la procesabilidad del material extruido es correcta.
4. Tras obtener el valor de la SME para las velocidades del extrusor anteriormente mencionadas, se realiza una estimación modificando la velocidad del extrusor hasta obtener los valores de SME deseados. Para realizar las estimaciones, se debe tantear alrededor de qué valores de velocidad del extrusor se pueden obtener los valores de SME deseados.
5. Una vez que se conoce el valor aproximado de la velocidad del extrusor para el cual se va a obtener el valor de SME deseado, se comprueba en la microextrusora que para esa velocidad estimada se obtiene realmente el valor de SME requerido.
6. Se va variando la velocidad del extrusor alrededor de la velocidad estimada teóricamente para después elegir el valor de SME fijado en cada perfil de temperaturas. En el perfil de alta temperatura se fija un valor máximo que debe coincidir con su homólogo en el perfil de baja temperatura y del mismo modo se debe hacer en torno al valor mínimo.

Los valores máximo y mínimo de la SME serán una vez elegidos, los mismos para todas las extrusiones que se hagan con los distintos nanocomposites de PMMA, con independencia del perfil de temperaturas.

### 3.3.2.4. Diseño de experimentos (DOE) aplicado

El objetivo de nuestro estudio es conseguir la dispersión de nanofases basadas en óxido de grafeno en PMMA con el fin de mejorar las propiedades de la matriz polimérica.

Prepararemos dichas dispersiones utilizando una microextrusora de laboratorio de doble husillo con relación  $L/D=25$  y diámetro de husillo de 10 mm. Esta microextrusora permite regular diferentes variables clave de extrusión, las cuales afectan directamente a la calidad de la dispersión de las nanofases utilizadas, de forma que para determinar tanto el grado de influencia como la combinación de dichas variables que más influyen en la dispersión de las nanofases y por tanto en las propiedades de los nanocomposites resultantes, es necesario experimentar con ellas. Para experimentar de forma eficiente con dichas variables y obtener resultados estadísticamente significativos se ha utilizado la técnica estadística del diseño de experimentos (DOE).

El objetivo del DOE consiste en determinar si existe influencia significativa de los factores considerados en las propiedades dinámico-mecánicas de los nuevos nanocomposites preparados y una vez determinada, seleccionar las condiciones, el tipo de nanofase y la concentración de las mismas que mejoran dichas propiedades.

Para conseguir el objetivo propuesto, se ha valorado la ejecución de un DOE del tipo Taguchi y de un diseño factorial completo. Se ha propuesto un diseño factorial completo porque a pesar de ser más laborioso, éste considera todas las interacciones posibles entre los factores considerados, que por el momento se desconocen, y porque en esta etapa en concreto no existe un especial interés en minimizar la variabilidad de las propiedades de las dispersiones con las condiciones ambientales o factores no controlables, mejorando las relaciones S/N (señal/ruido), cosa que se puede abordar en trabajos futuros.

Se ha considerado un experimento factorial completo con 4 factores: Perfil de Temperaturas, Energía Mecánica Específica (SME), % de Nanofase (%NF) y Tipo de Nanofase (Tipo NF) con dos niveles por factor para los tres primeros factores y tres niveles para el último factor, así como 1 réplica.

Los factores y sus niveles a considerar para analizar su influencia en las propiedades dinámico-mecánicas de las dispersiones de nanofases en la matriz polimérica de PMMA se muestran en la Tabla 3.9:

1. **Perfiles de temperaturas.**- Se extruirá el polímero puro y sus nanocomposites con dos perfiles de temperaturas distintos (alto y bajo).
2. **Energía mecánica específica.**- Se fijan dos valores numéricos, uno bajo y otro alto de SME de acuerdo con las gráficas obtenidas con ambos perfiles de temperaturas, en sus ventanas de procesabilidad (ver apartado 4.2.2). Estos valores de 0,2 KW h/Kg (720 KJ/Kg) y 0,5 KW h/Kg (1800 KJ/Kg), se han fijado en base a las recomendaciones de los manuales técnicos [529].
3. **Tipo de nanofase:** Consideraremos tres nanofases de grafeno distintas; óxido de grafeno puro (GO) y las nanofases híbridas (GO-NT y GO-LI).
4. **Contenido de nanofase.**- Consideraremos un 0% de aditivo para las muestras de PMMA puras y contenidos del 0,5% en peso para las muestras de los nanocomposites preparados.

Tabla 3.9. Factores seleccionados y valores de los niveles.

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Perfil T <sup>a</sup>	Alto	Bajo	
SME (KJ/Kg)	720	1800	
% NF	0	0,5	
Tipo NF	GO	GO-NT	GO-LI

El experimento considerado genera un total de 48 ejecuciones y es de resolución completa (es decir, sin confusión del efecto sobre las variables de salida debido a los factores y a las interacciones entre factores). Para la identificación de las muestras extruidas, tanto del polímero puro como de los distintos nanocomposites, se ha utilizado el código recogido en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Identificación de las muestras preparadas.

Perfil T <sup>a</sup>	Letra	SME	Letra	% NF	Letra	Tipo de nanofase	Letra
Alto	<b>A</b>	Alto	<b>A</b>	0	<b>P</b>	GO	<b>G</b>
Bajo	<b>B</b>	Bajo	<b>B</b>	0,5	<b>M</b>	GO-NT	<b>N</b>
						GO-LI	<b>I</b>

El listado de ejecuciones que se muestra en la Tabla 3.11, se realiza aleatoriamente para evitar arrastrar errores sistemáticos que puedan enmascarar los efectos de los factores considerados y dificulten el posterior análisis estadístico y sus conclusiones. Las muestras correspondientes a las réplicas se identifican anteponiendo la letra *r*.

Tabla 3.11. Listado ejecuciones del DOE propuesto.

Diseño DOE Factorial Completo					
4 factores: 2x2x2x3 niveles y 1 réplica					
Muestra	Orden de ejecución	Perfil T <sup>a</sup>	SME (KJ/Kg)	% NF	Tipo NF
ABPI	1	Alto	720	0,0	GO-LI
BBPI	2	Bajo	720	0,0	GO-LI
rABPI	3	Alto	720	0,0	GO-LI
AAPG	4	Alto	1800	0,0	GO
ABMN	5	Alto	720	0,5	GO-NT
ABMG	6	Alto	720	0,5	GO
BBMN	7	Bajo	720	0,5	GO-NT
AAMG	8	Alto	1800	0,5	GO
rABMN	9	Alto	720	0,5	GO-NT
AAMN	10	Alto	1800	0,5	GO-NT
AAPI	11	Alto	1800	0,0	GO-LI
BAPN	12	Bajo	1800	0,0	GO-NT
rBBMN	13	Bajo	720	0,5	GO-NT
BBMI	14	Bajo	720	0,5	GO-LI

*Tabla 3.11. Listado ejecuciones del DOE propuesto  
 (Continuación)*

Muestra	Orden de ejecución	Perfil T <sup>a</sup>	SME (KJ/Kg)	% NF	Tipo NF
AAPN	15	Alto	1800	0,0	GO-NT
ABMI	16	Alto	720	0,5	GO-LI
rABMG	17	Alto	720	0,5	GO
ABPG	18	Alto	720	0,0	GO
BAPG	19	Bajo	1800	0,0	GO
rBBPI	20	Bajo	720	0,0	GO-LI
rAAMN	21	Alto	1800	0,5	GO-NT
rAAPG	22	Alto	1800	0,0	GO
BAPI	23	Bajo	1800	0,0	GO-LI
BBMG	24	Bajo	720	0,5	GO
rAAPN	25	Alto	1800	0,0	GO-NT
ABPN	26	Alto	720	0,0	GO-NT
BBPN	27	Bajo	720	0,0	GO-NT
rAAPI	28	Alto	1800	0,0	GO-LI
AAMI	29	Alto	1800	0,5	GO-LI
BAMI	30	Bajo	1800	0,5	GO-LI
BBPG	31	Bajo	720	0,0	GO
rBBPG	32	Bajo	720	0,0	GO
rABMI	33	Alto	720	0,5	GO-LI
rAAMG	34	Alto	1800	0,5	GO
rAAMI	35	Alto	1800	0,5	GO-LI
rABPG	36	Alto	720	0,0	GO
rBAMI	37	Bajo	1800	0,5	GO-LI
rBAPN	38	Bajo	1800	0,0	GO-NT
rBAPG	39	Bajo	1800	0,0	GO
rBAPI	40	Bajo	1800	0,0	GO-LI
BAMN	41	Bajo	1800	0,5	GO-NT
rBBMG	42	Bajo	720	0,5	GO
rBAMN	43	Bajo	1800	0,5	GO-NT
rABPN	44	Alto	720	0,0	GO-NT
BAMG	45	Bajo	1800	0,5	GO
rBAMG	46	Bajo	1800	0,5	GO
rBBPN	47	Bajo	720	0,0	GO-NT
rBBMI	48	Bajo	720	0,5	GO-LI

### 3.3.3. Extrusión de las muestras de polímero puro y de los distintos nanocomposites

Una vez establecido el perfil de temperaturas deseado y alcanzado el valor de energía mecánica específica deseada, se han obtenido las distintas muestras extruidas, tanto del polímero puro como de los distintos nanocomposites y sus réplicas, de acuerdo con el orden que se ha mostrado en la Tabla 3.11.

### 3.3.4. Análisis dinámico-mecánico de las muestras extruidas

En este apartado se describe la técnica utilizada en el presente trabajo para la caracterización dinámico-mecánica de las muestras extruidas de los polímeros puros y de los nuevos nanocomposites.

Los ensayos dinámico-mecánicos son ampliamente utilizados para la caracterización de polímeros debido a que sus condiciones de procesado, así como su historia y tratamiento térmico, influyen de forma decisiva en las propiedades últimas del material, resultando imprescindible en la fabricación de cualquier pieza el control de las características térmicas del mismo.

Esta influencia de la temperatura y el tiempo en las propiedades de los polímeros, mucho mayor que en otro tipo de materiales, se debe a su naturaleza viscoelástica. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos, ésta se almacena como energía potencial. Esta dualidad en la naturaleza de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Los ensayos dinámico-mecánicos permiten medir la respuesta de un material cuando se ve sometido a un esfuerzo sinusoidal mientras se aplica un programa de temperatura y como respuesta a este esfuerzo, el material se deforma. Debido a la naturaleza viscoelástica de los materiales poliméricos, la onda de carga y la onda de deformación están desfasadas en un ángulo entre  $0^\circ$  (desfase que presentaría un material elástico) y  $90^\circ$  (desfase que presentaría un material viscoso).

Para un material viscoelástico, el módulo es una magnitud compleja:  $E^* = E' + i E''$ , donde la componente real ( $E'$ ) es el denominado módulo de almacenamiento (o componente en fase), que es una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable. La parte imaginaria  $E''$  es el llamado módulo de pérdida (o componente fuera de fase), también llamado viscoso, que se relaciona con la energía mecánica que, en forma de calor, el material disipa irreversiblemente por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación.

La relación  $E''/E'$  es igual a la tangente del ángulo de desfase ( $\tan \delta$ ) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Este parámetro es un indicador de la energía disipada por el material cuando hay fricción interna o se produce el reordenamiento de sus cadenas.

Mediante esta técnica, se puede evaluar la temperatura de transición vítrea de tres maneras distintas:

- ✓ A través del “onset” de la curva de módulo de almacenamiento ( $E'$ ).
- ✓ Mediante el pico máximo del módulo de pérdida ( $E''$ ).
- ✓ A partir del máximo de la curva de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ).

En la Figura 3.40 se representa una gráfica típica de un ensayo DMA, donde aparecen las tres temperaturas que buscamos y que pueden llegar a ser significativamente distintas entre sí. El pico máximo del factor de pérdida proporciona el valor máximo de  $T_g$ , mientras que el onset (punto de intersección entre la tangente a la curva antes de su descenso y la tangente a la curva en el punto de inflexión) de la curva del módulo de almacenamiento

( $E'$ ) nos da el menor de los tres valores. La norma ASTM D 4065-2001 recomienda la evaluación de la temperatura de transición vítrea basada en el pico máximo del módulo de pérdida ( $E''$ ).

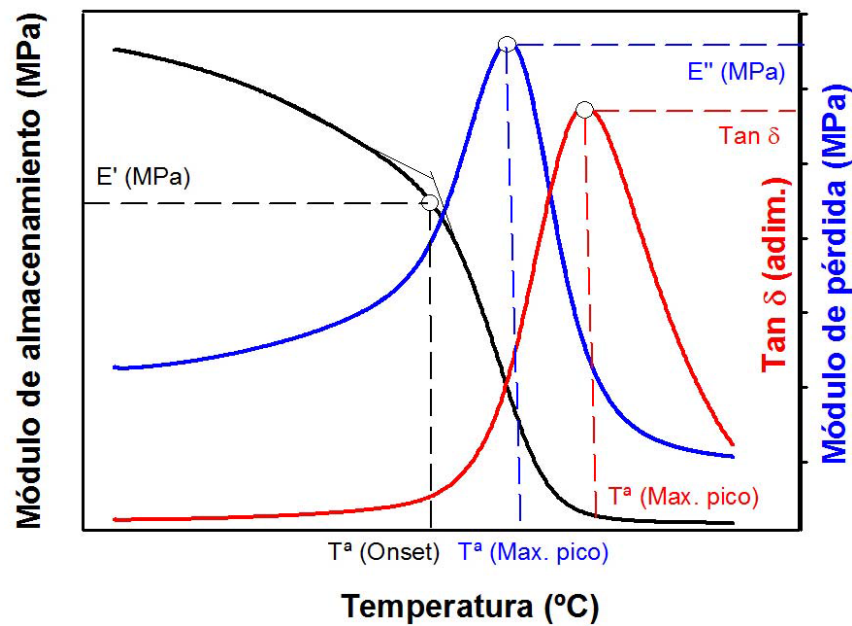


Figura 3.40. Gráfica de un ensayo DMA y modos de cálculo de la  $T_g$ .

Entre los modos posibles de deformación en DMA se encuentra el de viga a tracción, mostrado en la Figura 3.41, que se utiliza para films y fibras. En este modo de deformación, la muestra se sitúa tensionada entre una mordaza fija y otra móvil, que adapta un movimiento oscilante con una frecuencia constante, mientras se varía la temperatura según un programa establecido. Para este tipo de ensayo se recomienda que la distancia entre las mordazas inferior y superior esté entre 10 y 20 mm y las muestras utilizadas no tengan un espesor mayor de 2 mm.

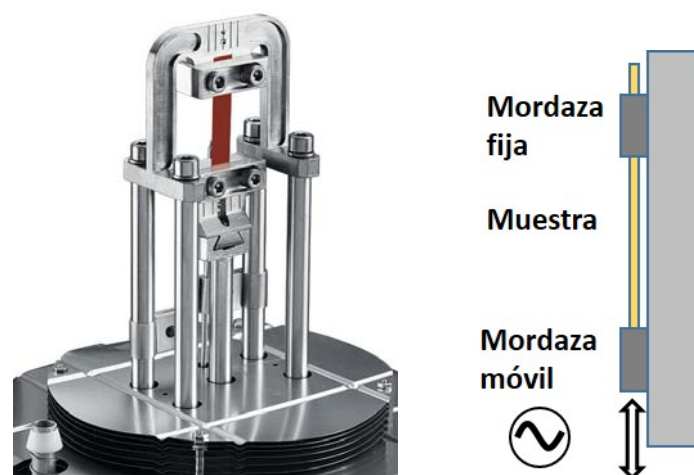


Figura 3.41. Modo de deformación en viga a tracción.

Para la determinación de las propiedades dinámico-mecánicas de las muestras extruidas del polímero puro y de sus correspondientes nanocomposites, se han ensayado muestras de

geometría cilíndrica de 1mm de diámetro y 15 mm de longitud, en el modo de deformación de viga a tracción.

Los ensayos se realizaron en el analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Apartado 3.2.2.9) a frecuencia constante de 1 Hz para un barrido de temperaturas entre 35 y 170° C, aplicando los parámetros que se recogen a continuación:

- ✓ Modo de deformación: tracción.
- ✓ Amplitud de la deformación: 15  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- ✓ Escalón de temperatura: 3 °C.
- ✓ Rango de frecuencias: 1Hz.
- ✓ Coeficiente de Poisson: 0,44.

Para cada muestra de polímero (puro o modificado) obtenido según el DOE propuesto, se han realizado tres ensayos, obteniéndose para cada muestra extruida, los valores medios del Módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la temperatura en el “Onset”; del Módulo de pérdida ( $E''$ ) y la temperatura correspondiente al pico máximo y la Tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) y la temperatura correspondiente al pico máximo.

### 3.3.5. Análisis estadístico

Una vez realizadas las ejecuciones experimentales en el orden aleatorio indicado y medidas las respuestas, los resultados de las variables respuesta se introducen en el software y se analizan estadísticamente los resultados.

El análisis estadístico consiste básicamente en un análisis de la varianza observada para el diseño de experimentos propuesto (factorial completo de 4 factores con 2x2x2x3 niveles) de acuerdo al modelo seleccionado (lineal con interacciones) valorando la significación estadística de los efectos causados tanto por los diferentes factores como sus interacciones mediante contrastes de hipótesis adecuados a un nivel de confianza  $\geq 95\%$ .

Una breve descripción de los elementos de una tabla de análisis de varianza (ANOVA; ver Anexo I) son:

- Fuente: indica la fuente de variación, ya sea del factor considerado, la interacción o error. El total es la suma de todas las fuentes.
- DF: grados de libertad de cada fuente. Si un factor tiene  $n=2$  niveles, los grados de libertad son  $(n-1)= 1$ . Si se tiene un total de 48 observaciones, el total de grados de libertad es  $(48 - 1)= 47$ .
- SS: suma de cuadrados entre grupos (factor) y la suma de cuadrados dentro de los grupos (error).
- MS: los cuadrados medios se calculan dividiendo la suma de cuadrados por los grados de libertad.
- F: Se calcula dividiendo el factor MS por el error MS. Este valor F ó bien el valor P son los estadísticos que se usan para determinar si un factor es estadísticamente significativo al nivel de confianza establecido ( $\geq 95\%$ ). Si el valor de P es inferior a 0,05 la hipótesis nula de igualdad de medias en la que se basa el ANOVA no se cumple y por tanto el efecto del factor se considera estadísticamente significativo.



### **3.3.6. Caracterización de las nanofases utilizadas y de las muestras extruidas seleccionadas**

#### **3.3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el Apartado 3.2.2.1 para realizar la caracterización de las superficies de fractura de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites. Las muestras fueron previamente recubiertas mediante la deposición física de plasma de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón mediante la técnica de *sputter coating* en el equipo SC7610 de Quorum Technologies, que permite controlar el espesor de dicha capa.

#### **3.3.6.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Esta técnica es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular y presenta un importante papel con respecto al análisis morfológico de los polímeros y las nanofases. Su principal limitación es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros y las muestras orgánicas en general. Aunque morfológicamente la muestra parezca inalterada, el deterioro de la estructura cristalina se manifiesta con la extinción progresiva del diagrama de difracción. No sólo se destruyen las interacciones moleculares de tipo secundario, sino también los propios enlaces covalentes. El control riguroso de la dosis de radiación y el uso de sistemas de registro extraordinariamente sensibles permite obtener los diagramas de difracción de electrones.

Mediante esta técnica se obtiene la información suministrada por los electrones que traspasan una muestra delgada sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad.

Cuando incide un haz electrónico sobre una muestra, los electrones pueden no desviarse de la trayectoria inicial, o ser desviados elástica o inelásticamente, dependiendo respectivamente de que la interacción sea con el núcleo o con algún orbital electrónico de alguno de los átomos que forman parte del material. Los electrones desviados de forma inelástica experimentan un cambio en su velocidad como consecuencia de la energía perdida en la colisión con la muestra, mientras que los desviados de forma elástica

mantienen su velocidad y son los responsables de los fenómenos de difracción. Los electrones no desviados y los desviados elásticamente son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen, mientras que los desviados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica. La proporción de electrones dispersados de forma elástica es directamente proporcional al grosor de la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión consta de un sistema de iluminación formado por un filamento de W o LaB<sub>6</sub> que emite electrones, que serán acelerados por la elevada diferencia de potencial a que son sometidos (100–1000 kV). El haz de electrones es focalizado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras, la primera recoge la imagen del filamento y la segunda controla el área de iluminación. El vacío existente en la columna permite la transmisión de los electrones, a través de ella, hacia la muestra. A continuación, se encuentra la lente objetivo que amplía la imagen y finalmente la lente protectora que la dirige hacia la pantalla fluorescente que recoge la imagen final. Todas las lentes son de naturaleza electromagnética y su potencia se puede controlar variando el voltaje.

La resolución es una ventaja importante de esta técnica. Generalmente, para una sustancia estable en un microscopio operando correctamente, la resolución práctica viene determinada por la aberración cromática debida a la presencia de electrones inelásticos.

Dado que su proporción aumenta de forma exponencial con la cantidad de materia con la que colisiona, el espesor de la muestra es decisivo para obtener buenas imágenes. De hecho, la preparación de muestras hiperfinas (5-100 nm) para TEM constituye la mayor limitación práctica de esta técnica.

La observación de las nanofases, tanto aisladas como embebidas en la matriz de PMMA, se ha realizado en el microscopio JEOL JEM-2010 descrito en el Apartado 3.2.2.2.

Para la preparación de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites se utilizó un ultramicrotomo de la marca RMC, modelo MT XL. Los cortes, de unos 100 nm de espesor, se realizaron con cuchilla de diamante y fueron depositados sobre rejillas de cobre (300 mesh de cuadrícula) recubiertas de una película de polímero Formvar® reforzado con carbono y sin agujeros.

Para la preparación de las muestras en forma de polvo, tanto de la nanofase pura (GO) como de las nanofases híbridas (GO-NT y GO-LI), simplemente se suspenden en etanol y se dispersan en un baño de ultrasonidos. Posteriormente se deposita una gota de la suspensión sobre un soporte denominado “Lacey Carbon” y que es una rejilla de cobre (de 300 mesh de cuadrícula) recubierta de una película de polímero carbonoso agujereado.

El calibrado de la constante de cámara se realizó con oro (reflexiones características a 4,08; 2,35; 2,04; 1,44, 1,23; 1,18 y 1,02 Å), obteniéndose un valor para  $L=80$  cm y para  $\lambda=0,00251$  nm (200 kV).

### 3.3.6.3. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica permite obtener el diagrama de difracción de una muestra y la ordenación de sus átomos en el espacio.

Cuando los electrones emitidos por un filamento calentado a temperaturas elevadas se hacen incidir sobre un ánodo metálico, de forma que las capas más internas de los átomos que lo constituyen puedan producir transiciones, se generan rayos X cuya longitud de onda se sitúa entre  $10^{-7}$  y  $10^{-11}$  m. Normalmente se utiliza un ánodo de cobre y se obtiene un espectro de rayos X formado por una banda ancha responsable de la radiación blanca y unas líneas características ( $\text{CuK}_\alpha$  y  $\text{CuK}_\beta$ ) que se pueden separar mediante filtros adecuados.

La difracción de rayos X sigue el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo foco emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción.

Únicamente se produce interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

donde:  $d_{hkl}$  es el espaciado de los planos de Miller,  $\theta$  es el ángulo de incidencia o reflexión,  $n$  el número de orden y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada. El conjunto de espaciados cristalográficos permite determinar la celdilla unitaria definida por los parámetros de red.

En los análisis realizados en el difractómetro descrito en el Apartado 3.2.2.3 para caracterizar tanto las muestras de las nanofases utilizadas como de los nanocomposites obtenidos, se ha usado la radiación  $\text{K}_\alpha$  del Cu ( $\lambda=0,154$  nm). Las muestras fueron analizadas para ángulos de 5 a 40° en 2 $\theta$ , con intervalos de paso de 0,05°, 1 segundo por paso, girando la muestra a 30 rpm.

Para realizar el ajuste de los difractogramas y la identificación de las fases presentes en cada muestra, se ha empleado la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data).

### 3.3.6.4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja.

Aunque la técnica comprende longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio, con número de onda entre 4.000 y 300  $\text{cm}^{-1}$ , es la más empleada desde un punto de vista práctico, para determinar la composición molecular y los grupos funcionales presentes en una muestra.

Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación.

Se ha utilizado el espectrómetro FT-IR Nicolet Magna 5700, descrito en el Apartado 3.2.2.4, para la obtención de los espectros tanto de las nanofases utilizadas como de los nanocomposites obtenidos.

Para las muestras estudiadas se ha empleado el accesorio de reflexión total atenuada (ATR), registrándose el espectro en unidades de absorbancia en el rango de frecuencia de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.6.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que permite caracterizar los alótropos del carbono ya que proporciona información extremadamente sensible de la estructura geométrica y las uniones entre las moléculas.

Esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático de frecuencia  $\nu_0$ . Una pequeña parte de los fotones incidentes sobre las moléculas “chocan” con ellas llevándolas a niveles energéticos vibracionales o rotacionales superiores no permitidos. La molécula abandona este nivel emitiendo un fotón, pudiéndose dar tres casos:

- La molécula vuelve a su estado energético inicial y el fotón emitido es por tanto de la misma energía que el fotón incidente. Se dice que el choque es elástico y da lugar a la dispersión Rayleigh, que para nosotros no es interesante.
- La molécula emite un fotón con menor energía que el incidente quedándose en un estado de energía superior. Es un choque inelástico y el fotón dispersado se conoce como Raman Stokes.
- La molécula emite un fotón con mayor energía que el incidente, volviendo al estado fundamental desde otro de energía superior. Es un choque inelástico y el fotón dispersado se conoce como Raman anti-Stokes.

La luz dispersada inelásticamente experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Se ha utilizado el espectrofotómetro Raman Renishaw (Apartado 3.2.2.5) para la caracterización tanto de las nanofases utilizadas como de los nanocomposites obtenidos.

### 3.3.6.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es uno de los métodos análisis de superficies más empleados en la actualidad. Gracias a esta técnica analítica, que trabaja a ultra alto vacío, es posible obtener información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en una muestra, excepto H y He, hasta 10 nm de profundidad. La técnica permite determinar variaciones moleculares, las energías de ligadura dependientes de los átomos y el tipo de enlace.

La técnica consiste en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan

información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_c$ , la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura ( $E_l$ ) del átomo en particular, característica de cada elemento.

$$E_l = h\nu - E_c$$

Se ha empleado el equipo K-Alpha de Thermo-Scientific (Apartado 3.2.2.6) para identificar y realizar una estimación de los grupos funcionales presentes en las superficies de las nanofases utilizadas.

Todos los espectros fueron tomados mediante radiación Al-K monocromatizada (1486,6 eV) por un monocromador de cristal gemelo, produciendo un punto de rayos X enfocado (de forma elíptica con una longitud de eje principal de 400  $\mu\text{m}$ ) a 3 mA x12 kV.

En todos los casos, las energías de ligadura han sido referenciadas al pico del C1s (284,8 eV) como una norma interna del sistema. La precisión es de  $\pm 0,1$  eV. Los espectros de XPS para el C1s se han resuelto a partir de la deconvolución de la curva a varios picos que se atribuyen a determinadas energías de enlace.

### 3.3.6.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico ampliamente utilizada para la caracterización de materiales poliméricos. Mide las diferencias entre el flujo de calor de una pequeña muestra y un crisol de referencia, sometidos ambos al mismo programa de temperatura.

Para los nuevos nanocomposites de PMMA preparados con las distintas nanofases se ha determinado la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura a la que se incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas pasando el material de un estado vítreo a un estado elastomérico. En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos como el PMMA, la  $T_g$  es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base.

Se ha utilizado el calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (Apartado 3.2.2.7), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos.

El método empleado ha sido el descrito en la norma ISO 11357-2, consistente en un calentamiento inicial desde 0 hasta una temperatura inferior a la de degradación del polímero puro y posterior enfriamiento a 0  $^{\circ}\text{C}$  para eliminar la posible historia térmica del material. A continuación se ejecuta un segundo calentamiento, a partir del cual se obtendrá la  $T_g$ . Las velocidades de calentamiento y de enfriamiento han sido de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$  de alta pureza) (50 ml/min).

El calibrado del equipo se realizó con indio ( $T_f = 429,75$   $^{\circ}\text{K}$ ,  $\Delta H_f = 3,267$  KJ/mol) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición. La representación gráfica del valor medido se representa en la Figura 3.42.

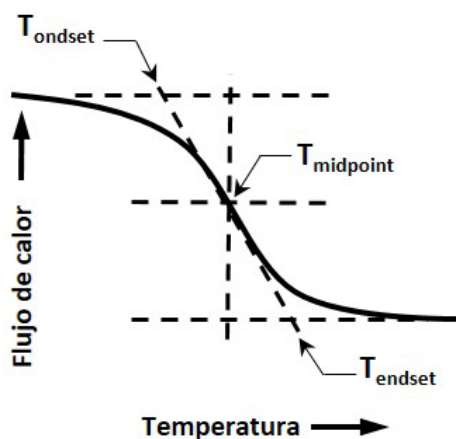


Figura 3.42. Cálculo de la temperatura de transición vítrea.

### 3.3.6.8. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero.

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

En el análisis termogravimétrico (TGA), la masa de la muestra se registra mientras está siendo sometida a un proceso de calentamiento. Las mediciones se pueden llevar a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) u oxidante (oxígeno). La masa se mide de manera continua con una balanza electrónica de precisión.

Las termogravimetrías de las muestras se han realizado con la termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Apartado 3.2.2.8), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno ( $50 \text{ ml}/\text{min}$ ) y en el rango de temperatura ambiente hasta  $800^{\circ}\text{C}$ .

Cada una de las muestras se ensayó por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de degradación  $T_d$  (temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado).

### 3.3.6.9. Propiedades dinámico-mecánicas

Las propiedades dinámico-mecánicas de las muestras correspondientes a los nanocomposites seleccionados, se han determinado siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.3.4, usando el equipo DMA Q800 de TA Instruments (Apartado 3.2.2.9).

### 3.3.6.10. Propiedades reológicas

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia, y estudia la relación entre esfuerzos y deformaciones en los materiales. Mediante esta técnica, se puede estudiar el estado de la dispersión de nanorrefuerzos en nanocomposites.

La relación entre el esfuerzo de cizalla y la deformación que sufre el material, conforme se ilustra en la Figura 3.43,

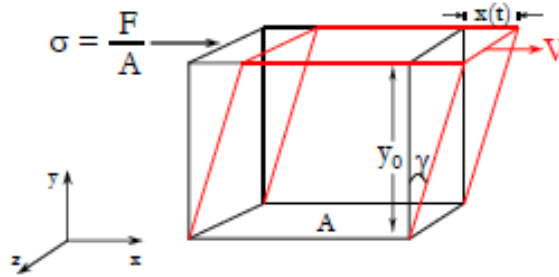


Figura 3.43. Esfuerzo y deformación para un elemento en cizalla simple.

Viene dada por la ecuación de Newton:  $\sigma = \mu \frac{d\gamma}{dt}$

donde:

$\sigma$  es el esfuerzo de cizalla y se determina como el cociente entre la fuerza aplicada y el área de la lámina ( $F/A$ ) [Pa].

$\mu$  es la viscosidad [Pa s].

$\gamma = \frac{dx}{dy}$  es la deformación que sufre el material.

$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right) = \frac{dv_x}{dy}$  es el gradiente de velocidades que se genera en el fluido a lo

largo del espesor del mismo debido al movimiento de la lámina. Se denomina velocidad de deformación o gradiente de cizalla [ $s^{-1}$ ].

En el proceso de extrusión el movimiento del polímero en el interior de la máquina es debido al movimiento del extrusor que arrastra al material consigo, produciendo el deslizamiento de unas capas de material sobre otras. La viscosidad de cizalla es, por tanto, representativa del comportamiento del polímero durante el proceso de extrusión.

Cuando a una temperatura y presión dadas, la viscosidad es constante, independientemente de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación de la misma, se dice que el fluido es de tipo newtoniano. Los polímeros presentan un comportamiento newtoniano sólo en un intervalo relativamente estrecho de velocidades de cizalla, ya que por lo general, si el tiempo de aplicación de la cizalla es elevado, también sufren desviaciones del comportamiento newtoniano. Estos son factores importantes a tener en cuenta durante el procesamiento de polímeros. En el caso de fluidos no newtonianos, la viscosidad no es constante y suele denominarse viscosidad compleja y se representa por la letra  $\eta^*$ .

Dado el amplio rango de velocidades de deformación que se aplica en el procesamiento de polímeros, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido no newtoniano con el gradiente de cizalla. En la Figura 3.44 se representa la variación del esfuerzo de cizalla y de la viscosidad frente al gradiente de cizalla para los distintos tipos de comportamiento de fluidos. Este tipo de curvas se denominan curvas de flujo y son muy usadas para expresar el comportamiento reológico de los fluidos.

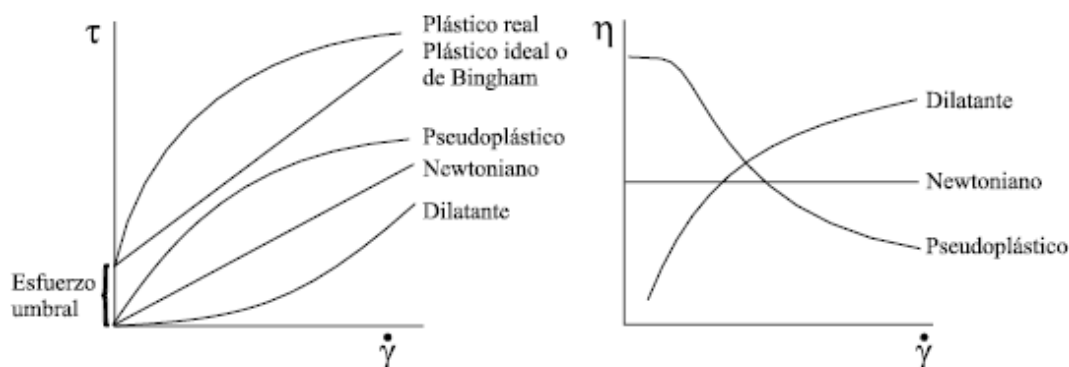


Figura 3.44. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento de fluidos.

Muchos polímeros fundidos presentan un comportamiento pseudoplástico ya que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación, siendo la pseudoplasticidad más o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión. Esta pseudoplasticidad de los polímeros fundidos se puede explicar por la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y el desenmarañamiento de las mismas.

Para medir la relación entre esfuerzo y la deformación producida en el flujo, se utilizan dispositivos denominados reómetros. Dentro de los distintos tipos de reómetros, el reómetro rotacional es ampliamente utilizado para estudiar la reología de polímeros a bajas velocidades de cizalla.

En este tipo de dispositivos, se pueden realizar ensayos de tipo dinámico, en los que se produce una fuerza torsional oscilante, que da lugar a un esfuerzo oscilante  $G(t)$ . Dicho esfuerzo provoca una respuesta en el flujo con un desfase  $\delta$  con respecto a la fuerza de consigna.

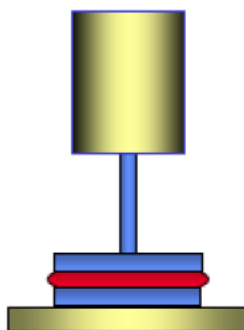
De forma análoga a lo que sucede en los ensayos de DMA (Apartado 3.3.4) se puede determinar un módulo de torsión complejo.



Para un material viscoelástico, el módulo es una magnitud compleja:  $G^* = G' + i G''$  donde la componente real, o módulo de almacenamiento  $G'$ , mide la capacidad para almacenar energía y la imaginaria, o módulo de pérdida  $G''$ , mide la energía que se disipa en forma de calor. La relación  $G''/G'$  es igual a la tangente del ángulo de desfase ( $\tan \delta$ ) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación.

Se ha estudiado el comportamiento reológico de las muestras de PMMA puras y de los distintos nanocomposites obtenidos en las mismas condiciones de proceso, con el perfil de alta temperatura y con los dos valores de SME (alta y baja).

Los ensayos se han realizado utilizando el reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments (Apartado 3.2.2.10). Este instrumento puede trabajar con distintas configuraciones para aplicar el movimiento de cizalla sobre el fluido. Se ha utilizado una configuración de platos paralelos de aluminio, calefactados y de 25 mm de diámetro, siguiendo el esquema de la Figura 3.45. Se han utilizado probetas de 25 mm de diámetro y 1 mm de espesor.



*Figura 3.45. Esquema de la configuración del accesorio de platos paralelos.*

Uno de los platos es giratorio, mientras que el otro se mantiene en estado estacionario, induciendo una fricción al material fundido. Así se mide el torque ejercido en el plato superior y a partir de este valor se determina la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en (Pa·s) y los valores de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ), para la caracterización de las muestras.

Las pruebas se realizaron a una amplitud de deformación constante del 1%, a una temperatura constante de 240 °C en un rango de frecuencias angulares entre 0,1 y 200  $s^{-1}$ , (aunque no se determinó la región de viscoelasticidad lineal). Para representar los valores de viscosidad frente al gradiente de cizalla, se utilizó el software de TA Instruments para realizar la transformación de Cox-Merz.

Con esta técnica se puede evaluar tanto la degradación del polímero como la dispersión de las nanofases añadidas [530].

## **4. Discusión de resultados**

---

## 4. Discusión de resultados

En este capítulo de la tesis doctoral se discutirán, en primer lugar, los aspectos relacionados con la caracterización de las nanofases (GO, GO-NT y GO-LI) que se han utilizado como nanorrefuerzos en la matriz de PMMA. A continuación se discutirá la procesabilidad del polímero puro para los dos perfiles de temperaturas propuestos (Apartado 3.3.2.2) y se estimarán los valores de SME mínima y máxima para su procesado. Se discutirán los resultados obtenidos en la extrusión de las muestras tanto del polímero puro como de los distintos nanocomposites y se presentarán las propiedades dinámico-mecánicas de estos nuevos nanocomposites obtenidos. Se discutirán los resultados del análisis estadístico realizado, que permita identificar las variables de proceso que muestran un efecto estadísticamente significativo a un nivel de confianza  $\geq 95\%$ , sobre las propiedades de los nanocomposites.

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de proceso, se discutirá la caracterización y las propiedades de los nanocomposites preparados con las distintas nanofases y condiciones de proceso.

### 4.1. Caracterización de las nanofases utilizadas.

Para la caracterización del GO y de las nanofases híbridas de GO modificadas bien con NT o LI, se usaron diferentes técnicas de caracterización que incluyen TEM, XRD, FT-IR, espectroscopía Raman, XPS y TGA.

La unión no covalente del óxido de grafeno con el LI se puede realizar a través de interacciones van der Waals, por la interacción catión- $\pi$  (entre el catión imidazolio del LI y la red  $sp^2$  de óxido de grafeno) o por apilamiento  $\pi$ - $\pi$  [531, 532]. Mientras que como se recogía en la introducción, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del óxido de grafeno con los nanotubos de carbono o la formación de puentes de nanotubos entre las láminas de óxido de grafeno han sido descritas para la formación de nanofases híbridas [264-266].

#### 4.1.1. Morfología

La morfología de las nanofases se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 4.1, se muestra una micrografía TEM de GO. Las láminas de GO son transparentes y tienen una superficie delgada y lisa.

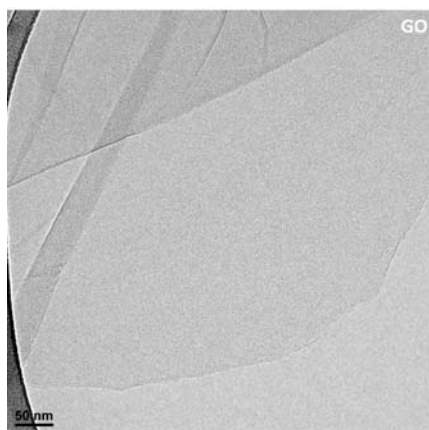
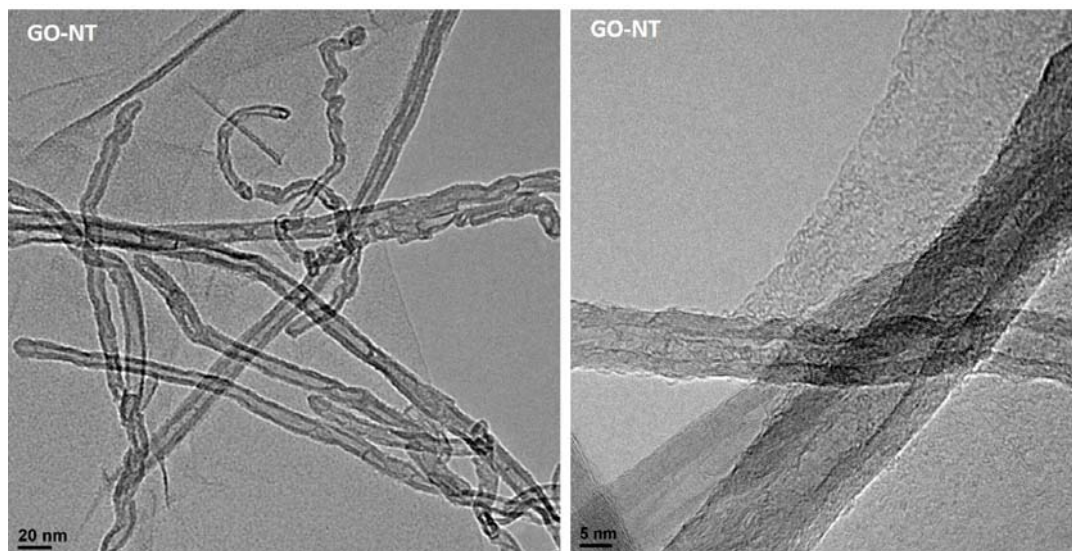


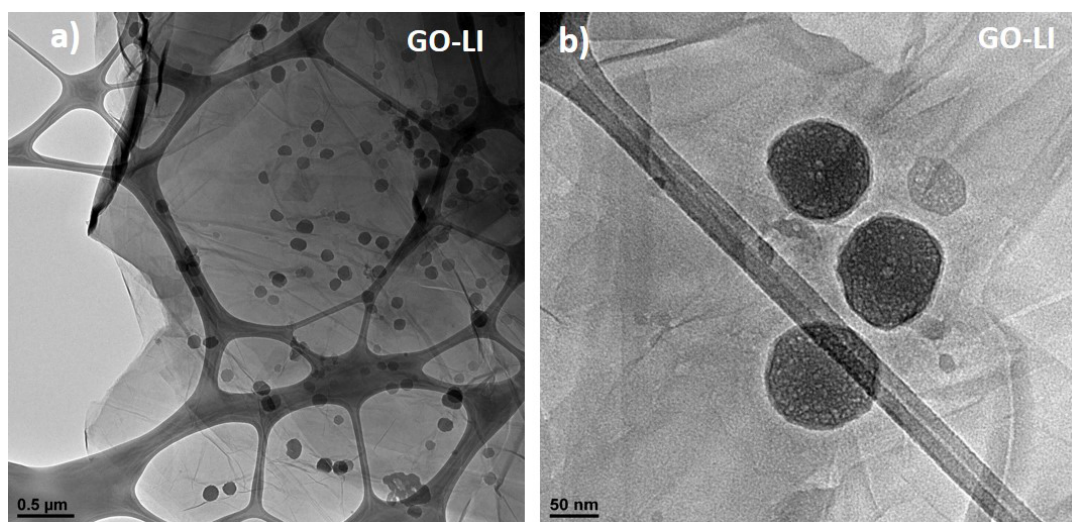
Figura 4.1. Micrografía TEM de óxido de grafeno (GO).

En las micrografías que se muestran en la Figura 4.2, correspondientes a la nanofase híbrida GO-NT, se observan las láminas de GO y los nanotubos de carbono de pared múltiple. Investigaciones recientes [264, 265] han demostrado que las láminas de GO pueden adsorber nanotubos de carbono de pared múltiple a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  y que estos nanotubos largos y tortuosos unen las láminas del GO e inhiben su agregación [267,269].

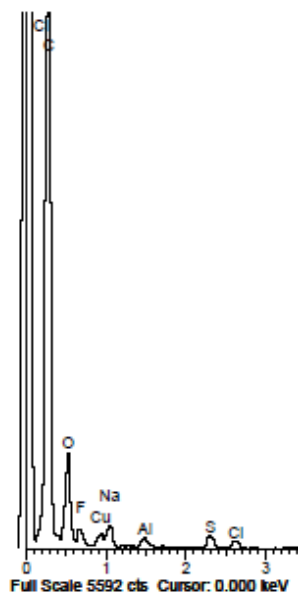


*Figura 4.2. Micrografías TEM de la nanofase híbrida GO-NT.*

En cuanto a la nanofase híbrida GO-LI, cuyas micrografías TEM se muestran en la Figura 4.3, se puede comprobar la presencia del LI adsorbido (estructuras redondeadas de hasta 100 nm de diámetro) sobre las láminas de GO. Como se puede observar en el espectro EDX (Figura 4.4) se aprecia la presencia de flúor, elemento presente en el anión del líquido iónico utilizado, aunque esta técnica no es cuantitativa, especialmente para elementos ligeros y por ello se llevó a cabo el análisis XPS (Apartado 4.1.5).

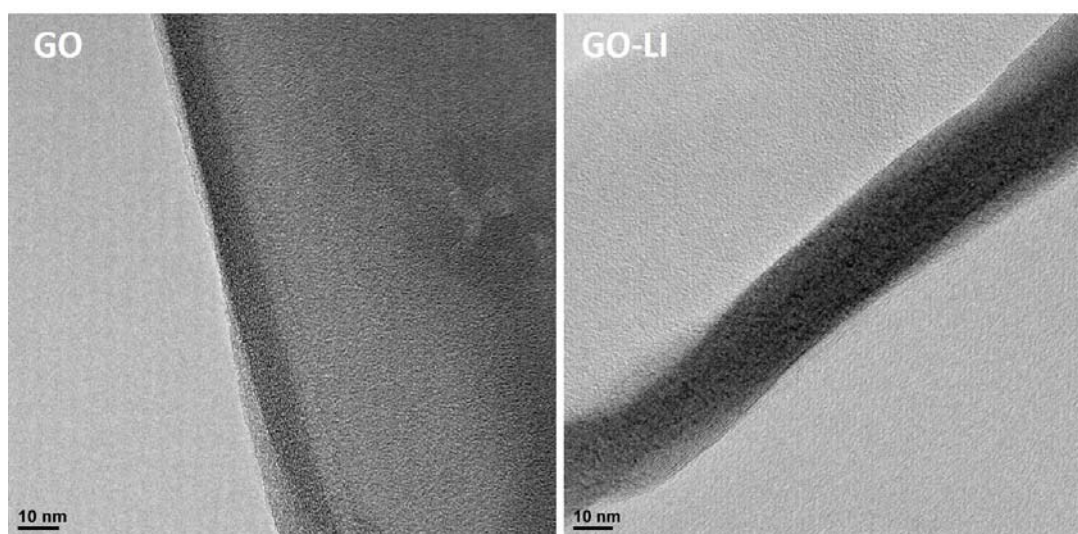


*Figura 4.3. a) Micrografía TEM de la nanofase híbrida GO-LI. b) Magnificación de a).*



*Figura 4.4. Espectro EDX de la nanofase híbrida GO-LI.*

Si se comparan las micrografías TEM de GO y GO-LI a mayores aumentos (Figura 4.5), se puede comprobar cómo el espaciado entre las láminas de GO se incrementa por la intercalación del LI, tal y como se mostrará en los difractogramas XRD de las nanofases (Figura 4.6).



*Figura 4.5. Micrografías TEM de la nanofase pura GO y de la híbrida GO-LI.*

#### 4.1.2. Difracción de rayos X

En la Figura 4.6 se presentan los difractogramas del óxido de grafeno (GO) y de las nanofases híbridas (GO-NT y GO-LI), que en el caso de materiales laminares, proporciona una estimación de la distancia interlaminar y su variación con los sucesivos tratamientos empleados en la preparación de las nanofases híbridas.



En el difractograma del óxido de grafeno comercial utilizado (GO), el pico pronunciado de difracción debido al plano cristalográfico (001) aparece centrado en  $2\theta = 11^\circ$  (distancia interplanar de 0,804 nm) debido a la presencia de grupos oxigenados en las láminas del material y muestra una señal muy poco intensa a  $2\theta = 26^\circ$ , con una distancia interplanar 0,337 nm, lo que sugiere que este óxido de grafeno utilizado apenas contiene restos grafíticos.

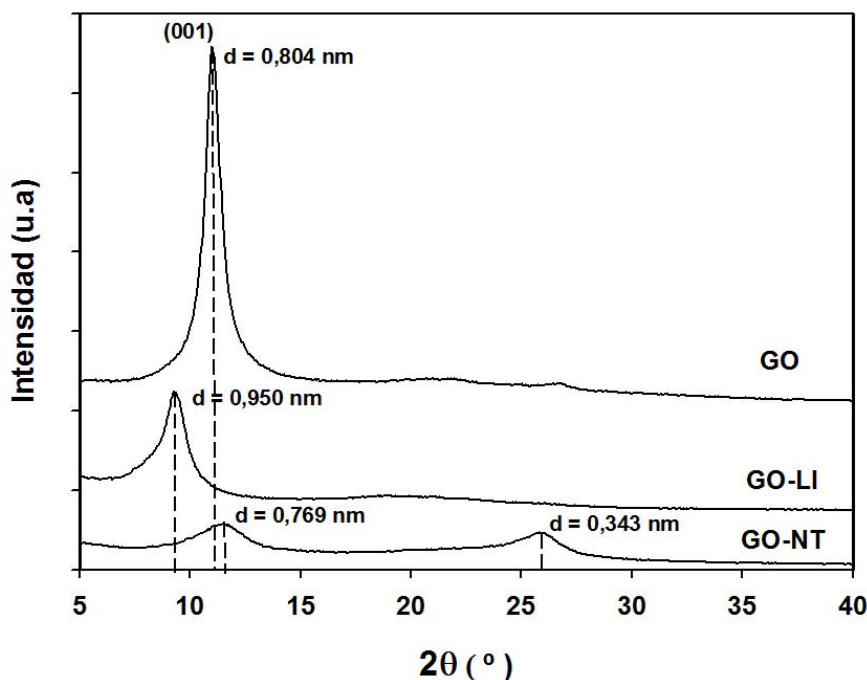


Figura 4.6. Difractogramas XRD de GO, GO-LI y GO-NT.

Cuando el óxido de grafeno se modifica con el líquido iónico, el máximo de difracción debido al plano (001) típico del GO desaparece, apareciendo otro mucho menos intenso que se desplaza a  $2\theta = 9,3^\circ$ , lo que corresponde a un aumento en la distancia entre capas de 0,804 a 0,950 nm. Este incremento podría deberse a la posible intercalación de moléculas de líquido iónico en el espacio entre las capas del óxido de grafeno [533]. La mayor anchura del pico en este caso, refleja un menor grado de ordenamiento en la estructura.

En el caso de la nanofase híbrida GO-NT se aprecian dos picos de baja intensidad, uno correspondiente al plano (001) del GO, que en este caso se ha desplazado a  $2\theta = 11,5^\circ$ , y que corresponde a una distancia interplanar de 0,769 nm, correspondiente al óxido de grafeno [84]. El pico correspondiente a los grupos grafíticos presentes en los nanotubos de carbono de pared múltiple aparece a un ángulo  $2\theta$  de  $26^\circ$ , con una distancia de 0,343 nm que es la típica del grafito en el plano (002) [534], tal y como se puede comprobar en el difractograma de los NT puros que se muestra en la Figura 4.7.

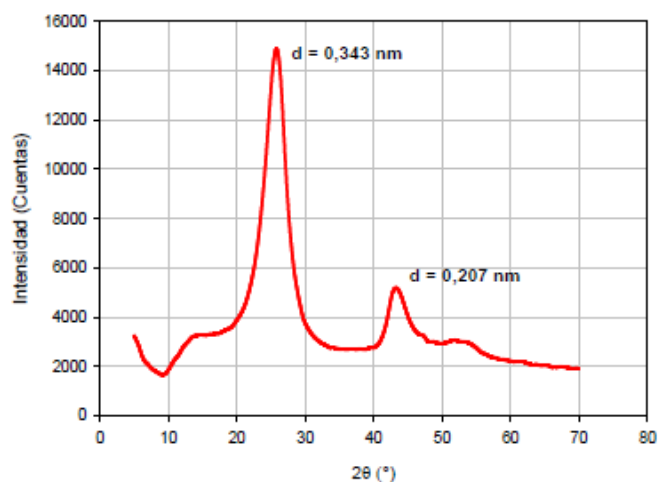


Figura 4.7. Difractograma de los nanotubos de carbono puros.

### 4.1.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica versátil para la identificación y caracterización de las estructuras químicas presentes en materiales nanoestructurados, tales como las nanofases de carbono.

En la Figura 4.8, se muestran los espectros FT-IR de las nanofases utilizadas en la preparación de los distintos nanocomposites.

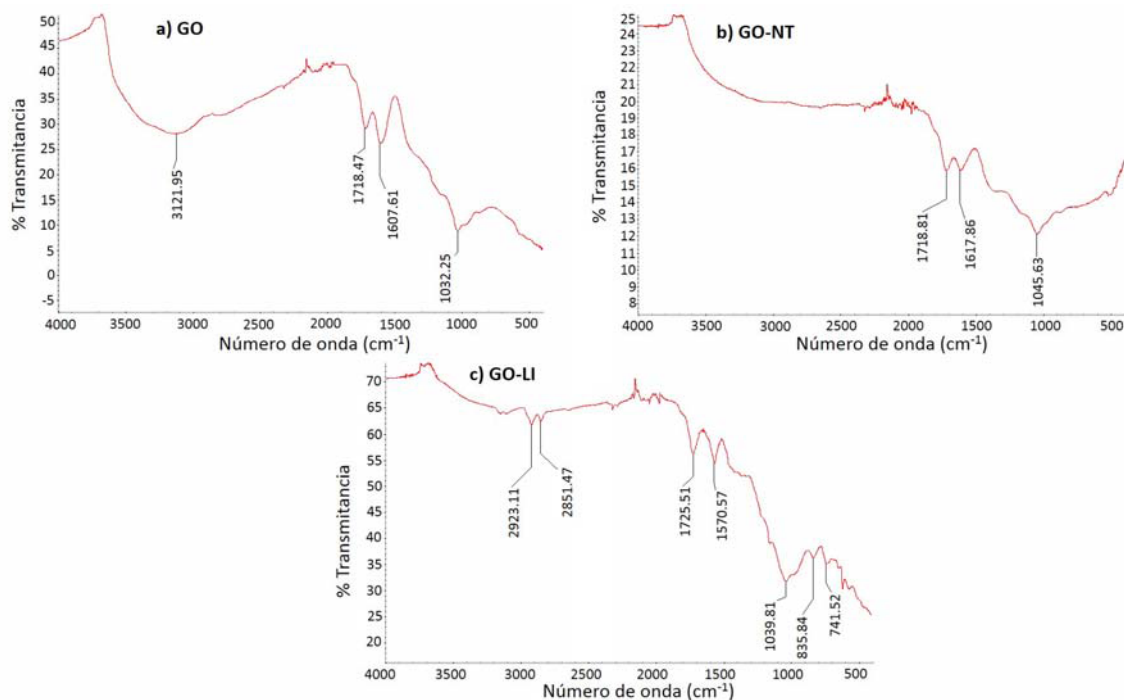


Figura 4.8. Espectros FTIR de las nanofases utilizadas: a) GO; b) GO-NT; c) GO-LI.

Como se puede comprobar en el espectro del óxido de grafeno (Figura 4.8.a), la presencia de la banda ancha y pronunciada en el rango 3000-3700 cm⁻¹ confirma la presencia de grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH). La banda con un máximo a 3121 cm⁻¹ se

asocia a la vibración por tensión del enlace C-OH. La banda a  $1718\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la tensión de los enlaces C=O de los grupos carboxílicos. La banda a  $1607\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la vibración de los enlaces C=C en los dominios grafiticos no oxidados. Por último, la banda a  $1032\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento (*stretching*) de los enlaces C-O en los grupos carbonilo y epoxi. El espectro confirma la presencia en la superficie de GO de grupos oxigenados como carboxilo, carbonilo, epoxi e hidroxilo.

En el caso de la nanofase híbrida preparada con nanotubos de carbono de pared múltiple, (Figura 4.8.b) se observa la reducción de la intensidad de la banda ancha y pronunciada en el rango entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$ , debida a los grupos hidroxilo. Por el contrario, la banda correspondiente a la vibración de los carbonos  $\text{sp}^2$  ( $1617\text{ cm}^{-1}$ ) incrementa su intensidad.

En el caso de la nanofase que contiene LI (Figura 4.8.c) las bandas que aparecen a  $2923$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$ , podrían deberse a la escasa presencia del LI en la nanofase híbrida, después de los sucesivos lavados que se han realizado para eliminar el LI en exceso durante el proceso de preparación. Como se puede comprobar, la intensidad de estas bandas es muy débil si se compara con el espectro correspondiente al LI puro (Figura 4.9). Sin embargo, la banda que aparece a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a C-N podría indicar que los anillos de imidazolio se introducen entre las láminas de GO.

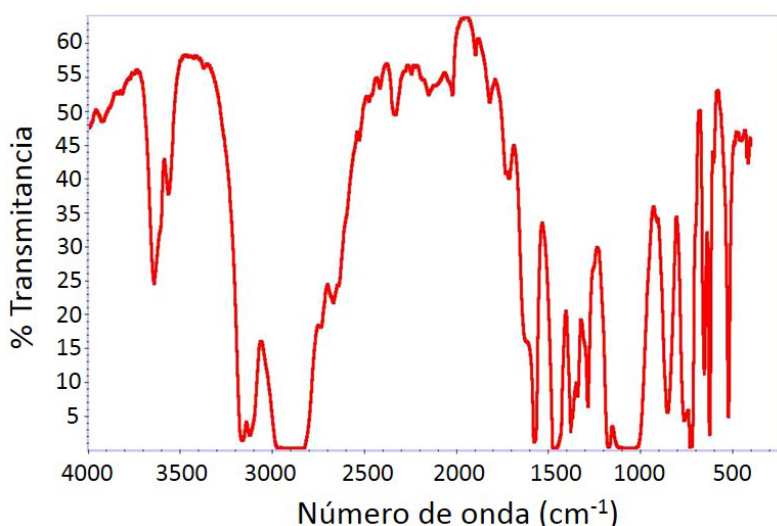


Figura 4.9. Espectro infrarrojo del líquido iónico OMIMBF<sub>4</sub>.

El espectro FTIR de GO-LI no muestra ningún pico nuevo significativo aparte de los que pertenecen a GO y LI, lo que refleja la falta de interacción química entre las nanofases y la adsorción física del LI en la superficie del óxido de grafeno.

#### 4.1.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una poderosa herramienta no destructiva para caracterizar materiales de carbono, particularmente para distinguir estructuras de carbono ordenadas y desordenadas. En los espectros Raman correspondientes a las nanofases utilizadas que se muestran en la Figura 4.10, se pueden observar las siguientes bandas características:



- ✓ Banda D ( $1347\text{--}1356\text{ cm}^{-1}$ ), atribuible al desorden del grafeno que resulta de la conversión de carbono con hibridación  $sp^2$  en carbono híbrido  $sp^3$ . Su intensidad es directamente proporcional a la presencia de diversos defectos en las láminas de GO.
- ✓ Banda G ( $1593\text{--}1588\text{ cm}^{-1}$ ), debida al modo de vibración tangencial de los átomos de carbono en la estructura gráfica. La posición de esta banda es extremadamente sensible al número de láminas presentes en la muestra.
- ✓ Banda 2D ( $2600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ), un sobretono de la banda D, que es el resultado de un proceso vibratorio de dos redes de fonones, pero a diferencia de la banda D no necesita ser activado por la proximidad a un defecto. Por tanto, la banda 2D siempre aparece en los espectros de grafeno, incluso si no hay defectos.

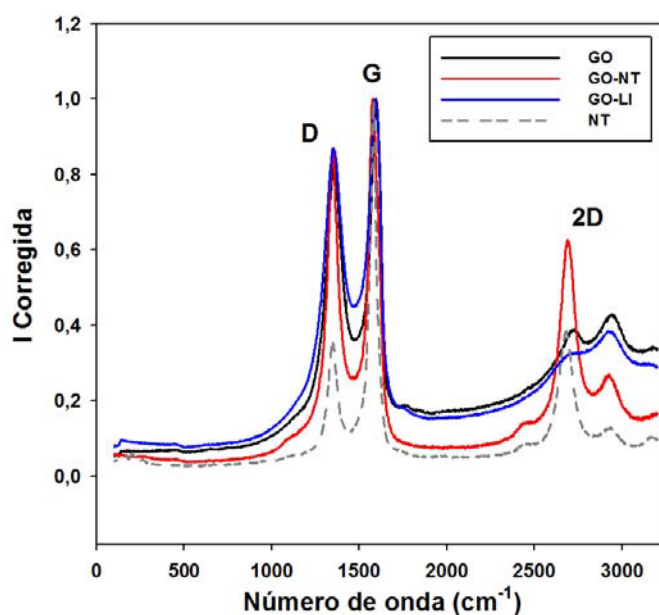


Figura 4.10. Espectros Raman de las nanofases utilizadas y de los nanotubos de carbono puros.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores característicos de las bandas Raman obtenidos para una fuente de excitación de 514 nm. Los números de onda Raman se ven alterados ligeramente con la presencia de los NT y del LI, lo cual indica una alteración de las energías de enlace en la superficie de las láminas de óxido de grafeno.

Tabla 4.1. Influencia de los NT y del LI en las bandas Raman del GO.

Nanofase	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			Relación de	
	Banda D	Banda G	Banda 2D	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$
GO	1356,5	1593,6	2725,5	0,83	0,39
GO-NT	1347,2	1577,1	2689,1	0,87	0,63
GO-LI	1351,9	1587,6	2751,4	0,87	0,33
NT	1347,1	1588,3	2683,8	0,58	0,47

Para determinar la pureza de las nanofases, tradicionalmente se ha utilizado la relación de intensidades Raman de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ), que representa la población relativa de los átomos de carbono con hibridación  $sp^3/sp^2$ , y cuyo incremento indica el aumento de defectos en el plano basal del grafeno.

Sin embargo, las impurezas carbonosas dificultan la interpretación de estos resultados, siendo aconsejable para determinar el grado de pureza de la muestra, utilizar la relación de intensidades de las bandas 2D y G ( $I_{2D}/I_G$ ). Esto se debe a que la banda 2D es originada mediante un proceso que implica la generación de dos fonones, de manera que su intensidad es particularmente sensible a la pureza de la muestra. Las impurezas carbonosas no influyen en la relación de intensidades ya que el desorden no permitiría el efecto de acoplamiento de fonones necesario.

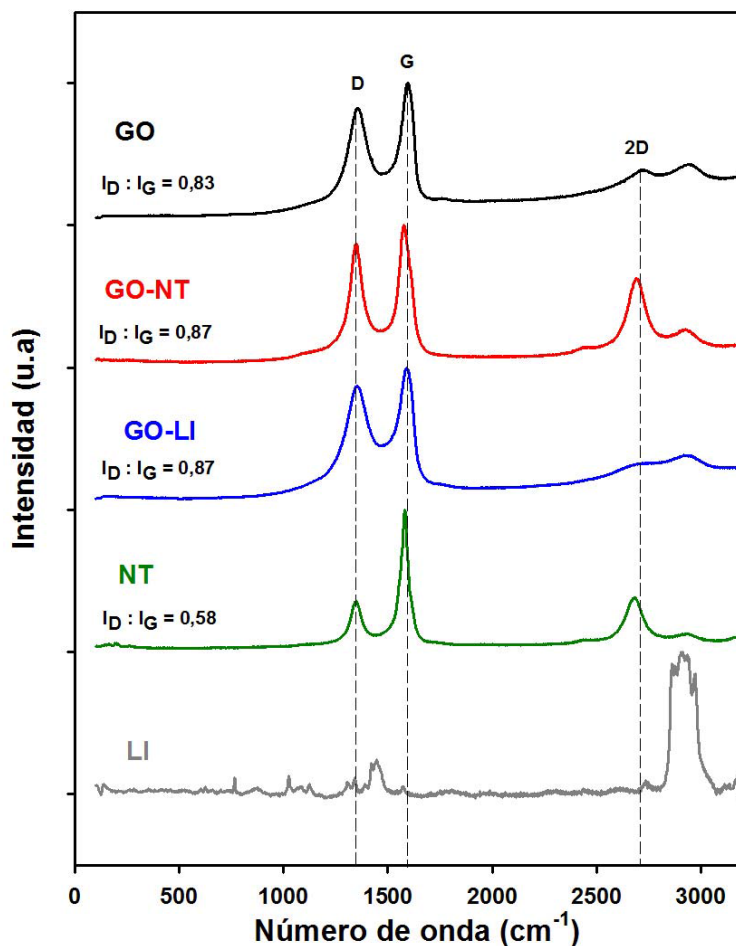


Figura 4.11. Espectros Raman de las nanofases utilizadas y de los nanotubos de carbono y líquido iónico puros.

Como se puede comprobar en la Figura 4.11, la relación de intensidades de ambas bandas ( $I_D/I_G$ ) aumenta de 0,83 (GO) a 0,87 (GO-NT y GO-LI). La mayor relación de intensidades que presentan las nanofases híbridas confirma el aumento de defectos que se produce en estas nanofases. Estos defectos rompen la simetría de traslación de la estructura reticular de los materiales basados en carbono.

En el espectro Raman de la nanofase GO-NT la banda 2D, un sobretono de la banda D que aparece a 2689,1 cm<sup>-1</sup> es característica de los nanotubos de carbono utilizados y es causada por la presencia de defectos en los nanotubos.

### 4.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía de XPS se ha empleado para analizar los grupos funcionales presentes en las superficies de las nanofases utilizadas. En todos los casos, las energías de ligadura han sido referenciadas al pico del C1s (284,8 eV) como una norma interna del sistema. La precisión es de  $\pm 0,1$  eV. Los espectros de XPS para el C1s se han resuelto a partir de la deconvolución de la curva a varios picos que se atribuyen a determinadas energías de ligadura.

En la Figura 4.12 se muestra la deconvolución de la región C1s para las nanofases utilizadas. El espectro XPS del C1s del GO (Figura 4.12.a) indica claramente un elevado grado de oxidación en relación a los átomos de carbono presentes en diferentes grupos funcionales: enlaces C-C de los anillos no oxigenados (banda ancha debido a la mezcla de carbonos  $sp^2$  y  $sp^3$ ) (284,6 eV), enlaces C-O correspondientes a grupos hidroxilo y epoxi (286,7 eV) y enlaces O=C-O de grupos carboxilato a (288,5 eV).

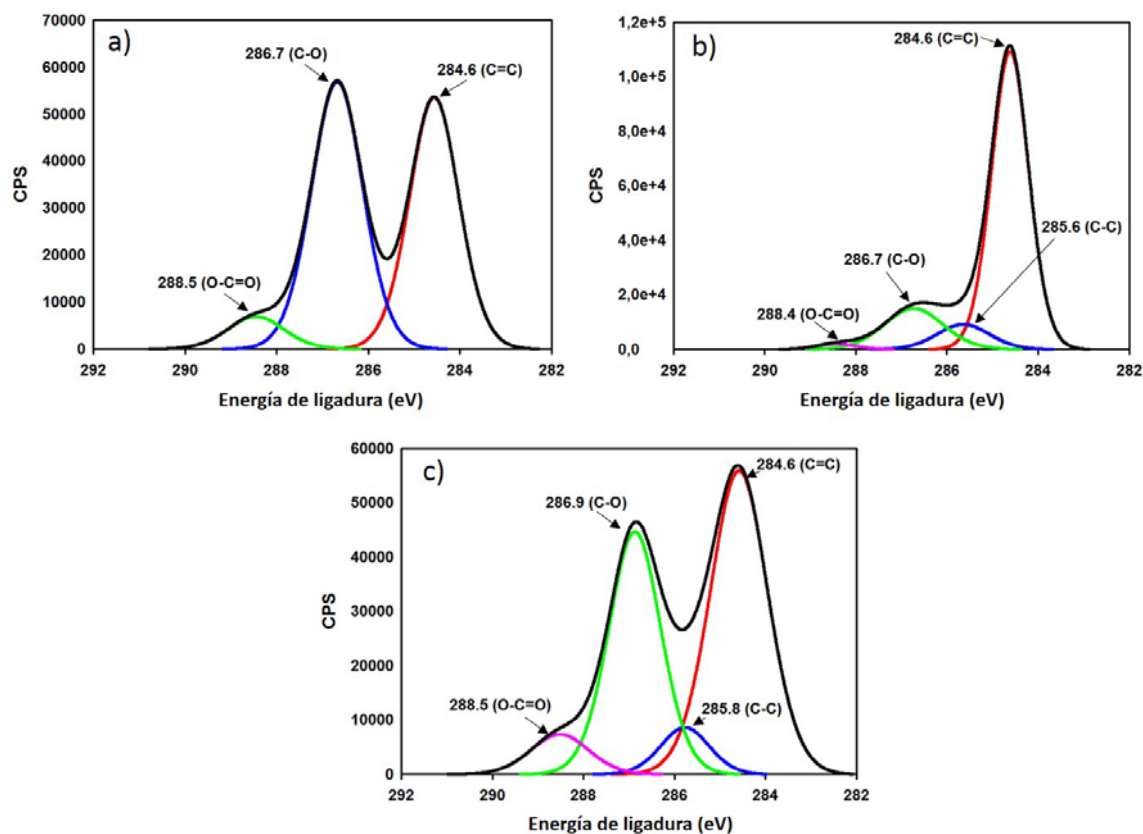


Figura 4.12. Deconvolución de la región C1s de: a) GO; b) GO-NT y c) GO-LI

De acuerdo con la Figura 4.12.b, en la nanofase modificada con nanotubos, se produce una considerable reducción de los picos correspondientes a los grupos hidroxilo y epoxi (286,7 eV) y enlaces O=C-O de grupos carboxilato a (288,4 eV). Por otra parte, en la nanofase modificada con el líquido iónico (Figura 4.12.c), se produce un incremento de los enlaces C=C (284,6 eV) y C-C (285,8 eV) y una moderada reducción de los picos correspondientes a los grupos hidroxilo y epoxi (286,9 eV).

En la Tabla 4.2, se muestran los porcentajes atómicos relativos de los grupos funcionales presentes en las nanofases.

Tabla 4.2. Energías de ligadura C1s y porcentaje atómico relativo de varios grupos funcionales en las nanofases utilizadas.

Nanofase	Energías de ligadura del espectro C1s			
	C=C sp <sup>2</sup>	C-C sp <sup>3</sup>	C-O	O=C-O
	(eV) (%)	(eV) (%)	(eV) (%)	(eV) (%)
GO	284,6 (28,9)		286,7 (31,8)	288,5 (4,2)
GO-NT	284,6 (62,8)	285,6 (7,5)	286,7 (13,6)	288,4 (1,2)
GO-LI	284,6 (36,3)	285,8 (4,8)	286,9 (26,2)	288,5 (4,8)

La comparación del espectro de XPS de las nanofases (Figura 4.13) evidencia la disminución de la contribución de los grupos funcionales que contienen oxígeno en las nanofases híbridas, consecuencia de la reducción del GO, así como el aumento de la intensidad del pico C-C a 284,6 eV, en las nanofases híbridas.

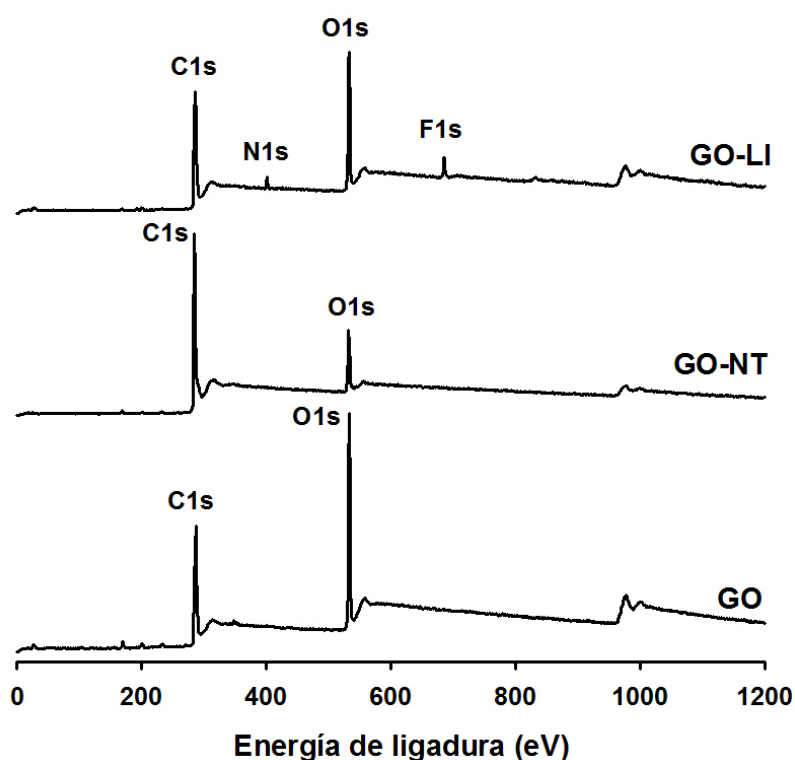


Figura 4.13. Espectros XPS de las nanofases utilizadas.

Los dos picos centrados en 286,8 eV y 533,9 eV pueden asignarse a las señales C1s y O1s. El pico O1s es mayor que el pico C1s tanto en la nanofase de GO puro como en la modificada con LI. En el caso de la nanofase híbrida GO-NT hay una menor presencia de grupos oxigenados. La presencia del pico N1s a 401,4 eV en la nanofase modificada con el líquido iónico proviene de los anillos de imidazolio presentes en el catión, mientras que el pico F1s que aparece a 686 eV es debido a la presencia de flúor en el anión del LI.

El análisis de las composiciones elementales en la superficie de las nanofases se muestra en la Tabla 4.3. Las superficies de todas las nanofases están dominadas por carbono y oxígeno aunque en el caso de la nanofase modificada con LI, el 2,3 % de nitrógeno y el 4% de flúor que aparece, es debido a la presencia del LI.

Tabla 4.3. Composición elemental de las nanofases utilizadas.

Nanofase	C (%)	O (%)	N (%)	F (%)	O/C
GO	64,9	35,1			0,54
GO-NT	85,1	14,9			0,17
GO-LI	72,1	25,1	2,3	4	0,35

En las nanofases híbridas, la relación O/C disminuye, un 68,5% en la nanofase modificada con los nanotubos de carbono, y un 35,2% en la modificada con LI, lo que sugiere que la mayoría de los grupos oxigenados se eliminan de la capa superficial durante el proceso de modificación.

#### 4.1.6. Termogravimetría (TGA)

Se ha evaluado el alcance de la modificación química y la estabilidad térmica de las nanofases utilizadas GO, GO-NT y GO-LI mediante análisis termogravimétrico. Los termogramas se muestran en la Figura 4.14.

El análisis termogravimétrico de GO en atmósfera inerte muestra cómo tras una mínima pérdida de peso inicial, inferior al 4% y que es debida a la presencia de agua adsorbida, se produce la degradación térmica de parte del material, mostrando una caída abrupta en el intervalo 150-300°C, que corresponde a una considerable pérdida de peso de aproximadamente el 32%. La caída total de peso en esta nanofase hasta 800°C es del 52%.

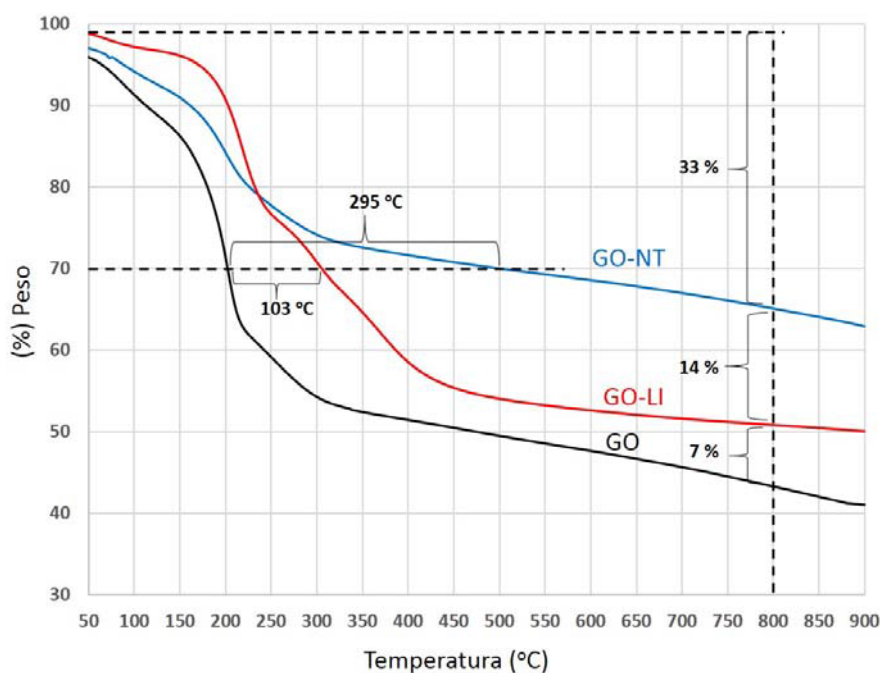


Figura 4.14. Termogramas TGA de las nanofases utilizadas.

En cuanto a la nanofase de GO modificada con LI su estabilidad mejora con respecto al GO puro. En el termograma del GO-LI se observa cómo a temperaturas bajas entre 50-170 °C hay una pequeña caída de peso del 3%, debida a la descomposición de los grupos lábiles de oxígeno. A temperaturas más elevadas, especialmente entre 170 y 490 °C, se observa una pérdida importante de peso (40%) que se asocia a transiciones térmicas inducidas por el comienzo de la volatilización de los fragmentos que contienen oxígeno. En

esta nanofase híbrida, el 30% de pérdida de peso se produce a 305°C, una temperatura 103°C por encima de la muestra de GO puro (202°C), lo que podría deberse a que la introducción de moléculas de LI entre las láminas de GO puede inhibir eficazmente la pérdida de masa durante el proceso de degradación térmica. La caída total en peso hasta 800 °C en este caso es del 47%, un 5% menor que para la nanofase pura.

En el caso de la nanofase híbrida GO-NT, se observa una pérdida de peso del 8% hasta los 180 °C y cómo por encima de esta temperatura y hasta los 340 °C, dicha pérdida alcanza un 25%. Desde 340 °C y hasta los 900 °C la pérdida de peso es de tan solo un 10%. En esta nanofase híbrida el 30% de la pérdida de peso ocurre a 497°C, 295° C por encima de la del GO puro y 192 °C por encima de la nanofase híbrida GO-LI. La caída total en peso hasta 800 °C es del 33%, un porcentaje considerablemente menor que en las otras nanofases utilizadas.

## 4.2. Procesabilidad del polimetilmetacrilato

Como se comentó en el Apartado 3.3.2, se ha fijado un procedimiento para evaluar la procesabilidad del polímero puro para dos perfiles de temperaturas distintos (uno de baja y otro de alta). Para ello, previamente fue necesario realizar la calibración del caudal de alimentación.

### 4.2.1. Calibración del sistema de alimentación

Tras realizar el procedimiento de calibración descrito en el Apartado 3.3.2.1, se ha determinado el caudal de alimentación que proporciona el *feeder* (g/s) en función de la velocidad de giro del tornillo (rpm) para el termoplástico que vamos a utilizar en este estudio (PMMA).

Como se indicó con anterioridad, dicho procedimiento se repitió tres veces para tres muestras distintas, obteniendo distintas tablas (Tablas 4.4, 4.5 y 4.6) en las que se incluyen el peso en gramos recogidos en los tres minutos para cada valor de revoluciones por minuto del *feeder* y se calcula el caudal de alimentación en g/s.

*Tabla 4.4. Resultados obtenidos en la calibración de la muestra 1.*

PRUEBA 1			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,14	180	5	0,012
5,22	180	10	0,029
8,44	180	15	0,048
10,74	180	20	0,060
PRUEBA 2			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,23	180	5	0,012
5,31	180	10	0,030
8,61	180	15	0,048
11,12	180	20	0,062

*Tabla 4.4. Resultados obtenidos en la calibración de la muestra 1  
(Continuación)*

PRUEBA 3			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,40	180	5	0,013
5,21	180	10	0,029
8,65	180	15	0,048
10,95	180	20	0,061
MEDIA			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,26	180	5	0,012
5,25	180	10	0,029
8,57	180	15	0,048
10,94	180	20	0,061

*Tabla 4.5. Resultados obtenidos en la calibración de la muestra 2.*

PRUEBA 1			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,20	180	5	0,012
5,30	180	10	0,029
8,40	180	15	0,047
11,1	180	20	0,062
PRUEBA 2			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,40	180	5	0,013
5,20	180	10	0,029
8,30	180	15	0,046
11,3	180	20	0,063
PRUEBA 3			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,30	180	5	0,013
5,15	180	10	0,029
8,40	180	15	0,046
11,1	180	20	0,062
MEDIA			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,30	180	5	0,013
5,22	180	10	0,029
8,37	180	15	0,046
11,17	180	20	0,062

Tabla 4.6. Resultados obtenidos en la calibración de la muestra 3.

PRUEBA 1			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,19	180	5	0,012
5,26	180	10	0,029
8,39	180	15	0,047
11,20	180	20	0,062
PRUEBA 2			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,35	180	5	0,013
5,18	180	10	0,029
8,24	180	15	0,046
11,0	180	20	0,061
PRUEBA 3			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,2	180	5	0,012
5,30	180	10	0,029
8,40	180	15	0,047
11,2	180	20	0,062
MEDIA			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,25	180	5	0,012
5,25	180	10	0,029
8,34	180	15	0,046
11,13	180	20	0,062

Tras realizar las tres pruebas a cada una de las tres muestras, y obtener los valores medios para cada prueba se ha obtenido la media de los valores medios de peso y del caudal obtenido para cada una de las revoluciones del *feeder* (Tabla 4.7).

Tabla 4.7. Resultados de la media de todas las muestras de PMMA.

MEDIA			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,27	180	5	0,013
5,24	180	10	0,029
8,43	180	15	0,047
11,08	180	20	0,061

A partir de estos datos, se representa en una gráfica de dispersión (Figura 4.15), el caudal de alimentación (g/s) que proporciona el *feeder* frente a las revoluciones del tornillo (rpm).



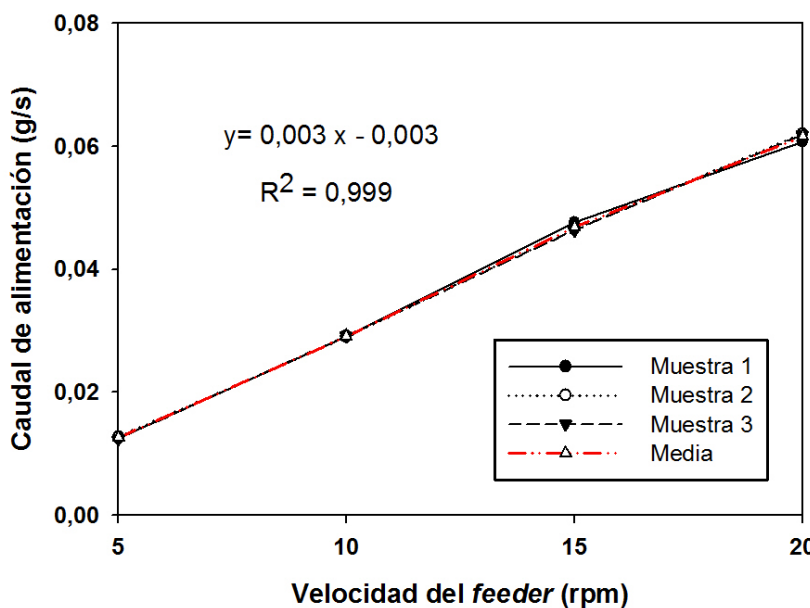


Figura 4.15. Comparativa de las rectas de regresión de las diferentes muestras de PMMA.

Como se puede comprobar, existe una relación lineal entre las revoluciones del *feeder* (rpm) y el caudal de alimentación (g/s), con un coeficiente de regresión lineal  $R^2 = 0,999$ .

#### 4.2.2. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad

Se ha comprobado que se puede procesar fácilmente la matriz termoplástica con los dos perfiles de temperaturas propuestos y se ha comprobado en cada caso, en qué condiciones el material se puede procesar sin dificultad. Esto es, que el material que salga por la boquilla ni se queme o salga demasiado fluido (dificultad para recogerlo e introducirlo en el interior del baño), ni que salga crudo (sin fundir) o que fluya demasiado lento.

Se ha comprobado la procesabilidad del polímero puro para distintas revoluciones del tornillo (extrusor). Para ello, tras conseguir según el procedimiento descrito en el Apartado 3.3.2.2, unas condiciones de procesabilidad intermedias adecuadas, se han buscado las condiciones extremas (revoluciones del extrusor y del caudal aportado por el *feeder*) donde el material empieza a no ser procesable.

Cabe señalar que para cambiar el caudal aportado por el *feeder* se debe vaciar el material que queda en el tornillo. Para ello, se para la alimentación y se deja en marcha el extrusor. Una vez vacío, se introducen en el panel de control las *revoluciones por minuto* del *feeder* que corresponden al caudal de alimentación deseado y se activa la alimentación. Normalmente, el material se quemará o saldrá muy fluido, para una velocidad del *feeder* baja y una velocidad del extrusor alta. Por el contrario, el material saldrá crudo para una velocidad del *feeder* alta y una velocidad del extrusor baja.

#### 4.2.2.1. Perfil de baja temperatura

En la Tabla 4.8, se muestran los valores de energía mecánica específica (SME) obtenidos para diferentes condiciones de proceso con el perfil de baja temperatura.

*Tabla 4.8. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso con el perfil de baja temperatura (PMMA).*

Perfil Baja T <sup>a</sup>	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Cabezal		
(°C)	190	230	220	220	230		
Caudal (g/s) = 0,003 * velocidad del <i>feeder</i> (rpm) – 0,003							
Feeder	Caudal		Extrusor	Torque	Presión	SME	Procesabilidad
(rpm)	(g/s)	(Kg/h)	(rpm)	(N·m)	(bar)	(KJ/Kg)	
5	0,012	0,043	50	2,23	4,6	973,0	LENTO
5	0,012	0,043	100	2,11	7,2	1841,3	Correcta
5	0,012	0,043	150	2,07	10,3	2709,6	Correcta
5	0,012	0,043	200	1,96	13,5	3420,8	Correcta
10	0,027	0,097	50	2,65	4,1	513,9	Correcta
10	0,027	0,097	100	2,51	7,7	973,5	Correcta
10	0,027	0,097	150	2,44	10,7	1419,5	Correcta
10	0,027	0,097	200	2,4	14,1	1861,7	Correcta
15	0,042	0,151	50	3,24	5,7	403,9	Correcta
15	0,042	0,151	100	2,91	8,4	725,6	Correcta
15	0,042	0,151	150	2,75	11,1	1028,5	Correcta
15	0,042	0,151	200	2,57	14,3	1281,6	Correcta
20	0,057	0,205	50	-	-	-	PARADA
20	0,057	0,205	100	3,16	11,6	580,6	Correcta
20	0,057	0,205	150	2,96	13,5	815,7	Correcta
20	0,057	0,205	200	2,77	16,7	1017,8	Correcta

Como se puede observar en la Tabla 4.8, el PMMA es procesable en todas las condiciones estudiadas, excepto para una velocidad del extrusor de 50 rpm y para los caudales de alimentación correspondientes a 0,012 y 0,057 g/s. En el primer caso, aunque el material funde, sale muy despacio por la boquilla.

Para un caudal de alimentación de 0,057 g/s, el valor del par del tornillo es tan elevado que salta la alarma y se para la máquina. En la Figura 4.16 se muestra la ventana de procesabilidad para este perfil de temperatura.

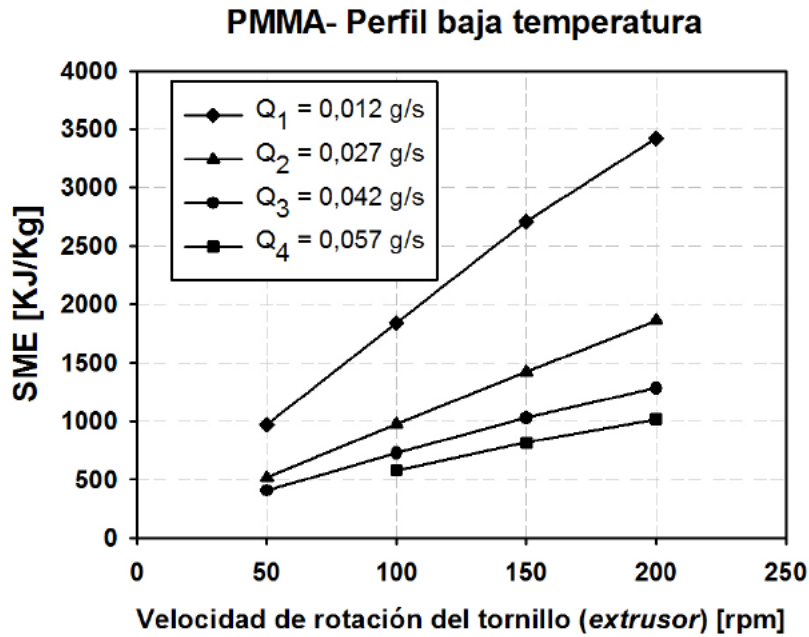


Figura 4.16. Ventana de procesabilidad del PMMA para el perfil de baja temperatura.

#### 4.2.2.2. Perfil de alta temperatura

La Tabla 4.9 recoge los valores de energía mecánica específica (SME) obtenidos para el perfil de alta temperatura, en función de los diferentes parámetros del proceso de microextrusión.

Tabla 4.9. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso con el perfil de alta temperatura PMMA.

Perfil Alta T <sup>a</sup>	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Cabezal		
(°C)	205	245	235	235	245		
Caudal (g/s) = 0,003 * velocidad del <i>feeder</i> (rpm) – 0,003							
Feeder	Caudal		Extrusor	Torque	Presión	SME	Procesabilidad
(rpm)	(g/s)	(Kg/h)	(rpm)	(N·m)	(bar)	(KJ/Kg)	
5	0,012	0,043	50	1,82	3,1	794,1	LENTO
5	0,012	0,043	100	1,71	5,8	1492,3	Correcta
5	0,012	0,043	150	1,66	9,2	2172,9	Correcta
5	0,012	0,043	200	1,75	12,8	3054,3	Correcta
10	0,027	0,097	50	2,14	3,9	415,0	Correcta
10	0,027	0,097	100	2,05	6,4	795,1	Correcta
10	0,027	0,097	150	2,03	9,7	1181,0	Correcta
10	0,027	0,097	200	2,04	13,1	1582,4	Correcta
15	0,042	0,151	50	2,52	4,3	314,2	Correcta
15	0,042	0,151	100	2,39	6,8	595,9	Correcta
15	0,042	0,151	150	2,27	9,5	849,0	Correcta
15	0,042	0,151	200	2,22	13,1	1107,0	Correcta
20	0,057	0,205	50	2,81	6,8	258,1	Correcta
20	0,057	0,205	100	2,57	10,1	472,2	Correcta
20	0,057	0,205	150	2,36	12,2	650,4	Correcta
20	0,057	0,205	200	2,25	15,7	826,7	Correcta

Con el perfil de alta temperatura, el PMMA es procesable en todas las condiciones estudiadas, excepto para una velocidad del extrusor de 50 rpm y para un caudal de alimentación correspondiente a 5 rpm del *feeder*. En este caso, el material fluye muy despacio por la boquilla.

En la Figura 4.17 se muestra la ventana de procesabilidad para este perfil de temperaturas.

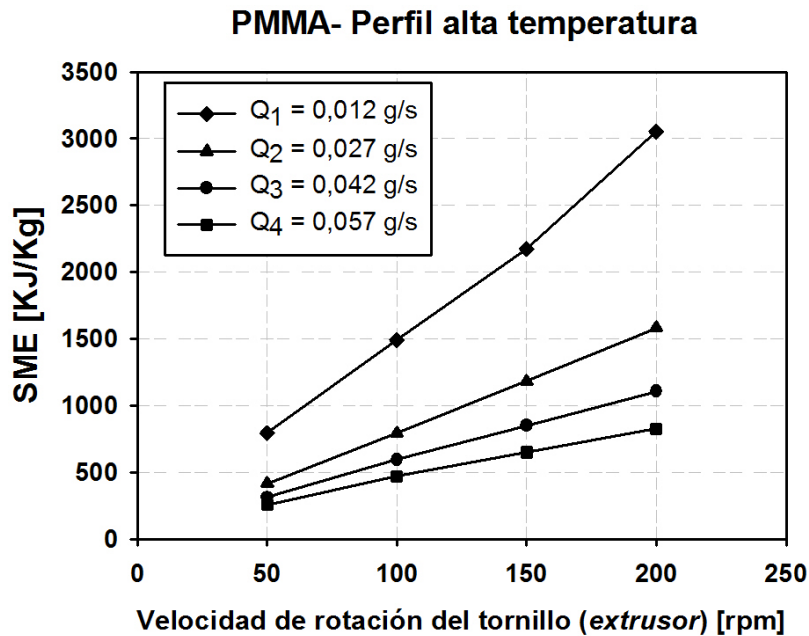


Figura 4.17. Ventana de procesabilidad del PMMA para el perfil de alta temperatura.

Como se puede comprobar en las gráficas de procesabilidad obtenidas con ambos perfiles de temperaturas (Figuras 4.16 y 4.17), para un caudal de alimentación constante, la energía mecánica específica (SME) depende de varios parámetros de proceso, tales como la velocidad de rotación del tornillo (extrusor) y del perfil de temperaturas empleado.

Independientemente del perfil de temperaturas seleccionado, para un caudal constante de alimentación, el aumento de la velocidad de rotación del tornillo induce una reducción del par del motor y un aumento lineal de la SME.

Por otro lado, para una velocidad de rotación del tornillo constante, al aumentar la velocidad de alimentación se produce un aumento del par (como se esperaba de una proporción de relleno más alta) y una reducción del tiempo de residencia, dando lugar a una disminución de la SME, ya que una mayor cantidad de material comparte la energía mecánica que suministra el sistema.

En la Figura 4.18, se muestran los valores obtenidos de SME para ambos perfiles de temperatura y distintos valores de velocidad de rotación del extrusor, manteniendo constante el caudal de alimentación. Como se puede comprobar, para un caudal de alimentación constante, los valores de SME disminuyen conforme aumenta la temperatura del cilindro. Esta tendencia está relacionada con la reducción en los valores del par causada por la disminución de la viscosidad de la matriz al aumentar la temperatura.

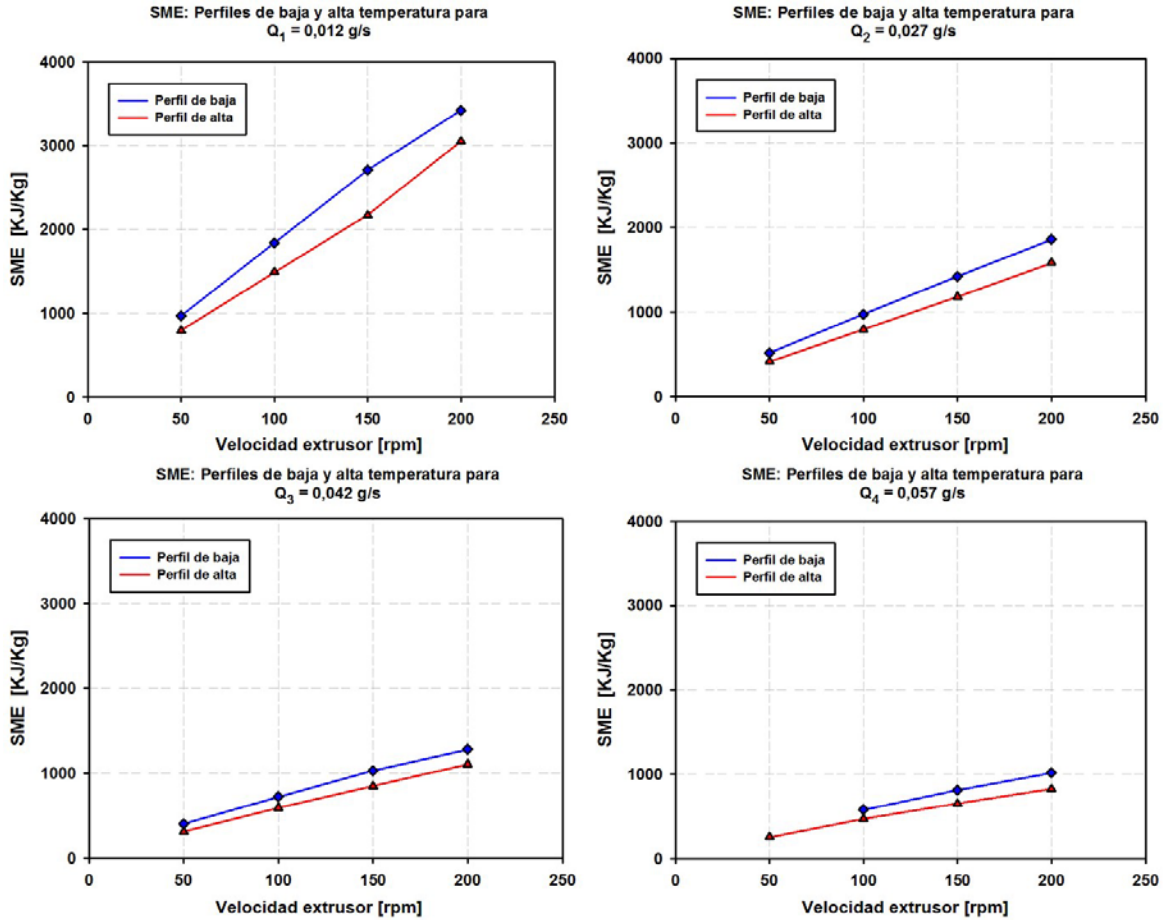


Figura 4.18. Valores de SME obtenidos para los distintos caudales de alimentación de PMMA en los dos perfiles de temperatura.

### 4.2.3. Estimación de los valores de energía mecánica específica mínima y máxima (SME)

De acuerdo al diseño de experimentos (DOE), se han fijado dos valores de energía mecánica específica (alto y bajo) para el polímero utilizado en el presente estudio (PMMA), de acuerdo con las gráficas obtenidas con ambos perfiles de temperaturas, en sus ventanas de procesabilidad. Estos valores máximo y mínimo de SME serán una vez elegidos, los mismos para todas las extrusiones que se hagan con los distintos nanocompuestos de PMMA, con independencia del perfil de temperaturas.

Tras obtener los valores de SME para las velocidades del extrusor anteriormente mencionadas, se ha realizado una estimación modificando la velocidad del extrusor, hasta obtener los valores de SME fijados en el apartado 3.3.2.4 (página 96).

Los valores estimados de velocidad del extrusor necesarios para obtener los valores de SME mínimo y máximo, para ambos perfiles de temperaturas, se muestran en la Tabla 4.10 y en la Figura 4.19.

Tabla 4.10. Estimación de la velocidad del extrusor para ambos perfiles de temperatura en PMMA.

**Perfil de baja temperatura**

Velocidad del extrusor (rpm) = 75	SME (KJ/Kg) = 720	$Q_2 = 0,027$ g/s
Velocidad del extrusor (rpm) = 100	SME (KJ/Kg) = 1800	$Q_1 = 0,012$ g/s

**Perfil de alta temperatura**

Velocidad del extrusor (rpm) = 93	SME (KJ/Kg) = 720	$Q_2 = 0,027$ g/s
Velocidad del extrusor (rpm) = 125	SME (KJ/Kg) = 1800	$Q_1 = 0,012$ g/s

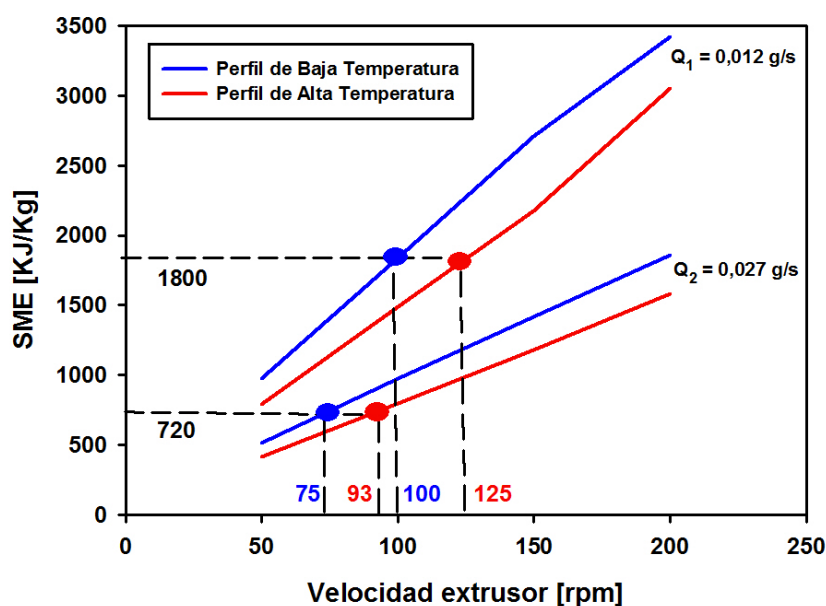


Figura 4.19. Valores estimados de la velocidad del extrusor para obtener los valores mínimo y máximo de SME.

### 4.3. Extrusión de las muestras de PMMA y de sus distintos nanocomposites

Una vez que se conoce el valor aproximado de la velocidad del extrusor para el cual se va a obtener el valor de SME establecido, se comprueba en la microextrusora que para esa velocidad estimada se obtiene realmente el valor de SME requerido.

Se va variando la velocidad del extrusor alrededor de la velocidad estimada teóricamente hasta conseguir el valor de SME fijado en cada perfil de temperaturas. Los valores mínimo y máximo deben coincidir para ambos perfiles de temperaturas. En cada caso se han comprobado los valores de SME mínimo y máximo con los que se han obtenido tanto las muestras de PMMA puro como de los distintos nanocomposites.

En la Tabla 4.11, se muestran los valores de SME (alto y bajo) obtenidos en la extrusión de las muestras de polimetilmetacrilato puro (sin nanofase añadida), con distintas condiciones de proceso. Es decir, el porcentaje de nanofase (%NF) es igual a cero. Sin embargo, se mantienen las letras finales G, N o I en la identificación de las muestras, ya que el software

estadístico a la hora de generar el diseño del experimento considera %NF como un valor más a incluir en las combinaciones de niveles de factores considerados en las ejecuciones experimentales.

*Tabla 4.11. Valores de SME obtenidos en la extrusión de las muestras de PMMA puro (ver nomenclatura de las muestras en p. 97, Tabla 3.10).*

Material	Feeder (rpm)	Extrusor (rpm)	Torque (N·m)	Presión (bar)	SME (KJ/Kg)
ABPI	7	69	1,79	5,3	719
BBPI	9	69	2,41	5,5	725
rABPI	7	76	1,65	4,2	729
AAPG	7	192	1,62	10,2	1810
AAPG	7	189	1,65	10,3	1814
BAPN	9	192	2,15	12,8	1801
AAPN	7	191	1,63	10,1	1811
ABPG	7	70	1,76	5,2	717
BAPG	9	190	2,18	11,9	1807
rBBPI	9	69	2,41	5,5	726
rAAPG	7	189	1,64	10,5	1803
BAPG	9	192	2,16	12,8	1810
rAAPN	7	191	1,63	10,1	1811
ABPN	7	70	1,77	5,2	720
BBPN	9	68	2,46	5,3	730
rAABPI	7	190	1,64	10,3	1813
BBPG	9	69	2,40	5,3	723
rBBPG	9	64	2,63	4,6	734
rABPG	7	70	1,79	5,3	729
rBAPN	9	172	2,41	11,7	1809
rBAPG	9	192	2,18	12,8	1826
rBAPG	9	172	2,44	11,7	1831
rABPN	7	69	1,79	5,3	723
rBBPN	9	68	2,45	5,3	726

En las Tablas 4.12, 4.13 y 4.14, se puede comprobar cómo se repiten los mismos valores de alta y baja SME para todas las muestras de los distintos nanocomposites de PMMA, obtenidos con diferentes condiciones de proceso.

*Tabla 4.12. Valores de SME obtenidos en la extrusión de los nanocomposites PMMA+0,5% GO.*

Material	Feeder (rpm)	Extrusor (rpm)	Torque (N·m)	Presión (bar)	SEM (KJ/Kg)
ABMG	10	85	2,20	7,2	725
AAMG	7	150	2,08	6,8	1815
rABMG	10	87	2,16	6,3	729
BBMG	10	61	3,08	7,5	728
rAAMG	7	149	2,10	5,9	1820
rBBMG	10	62	3,01	6,8	721
BAMG	7	120	2,60	6,4	1815
rBAMG	7	132	2,35	7,2	1804

Tabla 4.13. Valores de SME obtenidos en la extrusión de los nanocomposites PMMA+0,5% GO-NT.

Material	Feeder (rpm)	Extrusor (rpm)	Torque (N·m)	Presión (bar)	SEM (KJ/Kg)
ABMN	10	91	2,05	6,1	723
BBMN	10	64	2,92	5,4	725
rABMN	10	87	2,16	5,8	729
AAMN	7	172	1,82	10,6	1821
rBBMN	10	63	2,96	6,4	723
rAAMN	7	160	1,95	10,7	1815
BAMN	7	120	2,60	8,4	1815
rBAMN	7	120	2,59	10,8	1808

Tabla 4.14. Valores de SME obtenidos en la extrusión de los nanocomposites PMMA+0,5% GO-LI.

Material	Feeder (rpm)	Extrusor (rpm)	Torque (N·m)	Presión (bar)	SEM (KJ/Kg)
BBMI	10	69	2,70	5,4	722
ABMI	10	98	1,92	6,5	729
AAMI	7	187	1,66	12,0	1806
BAMI	7	135	2,30	9,7	1806
rABMI	10	85	2,20	6,2	725
rAAMI	7	171	1,81	11,2	1800
rBAMI	7	132	2,35	9,5	1804
rBBMI	10	64	2,90	5,3	720

## 4.4. Resultados de los ensayos DMA

Se han determinado las propiedades dinámico-mecánicas de las muestras extruidas de PMMA puro y de sus correspondientes nanocomposites modificados con las nanofases de óxido de grafeno utilizadas (GO y GO-NT y GO-LI). Para cada una de las muestras analizadas y procesadas en las mismas condiciones, se han realizado tres ensayos, obteniéndose para cada muestra extruida, los valores medios del Módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del Módulo de pérdida ( $E''$ ) y de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ), así como las temperaturas de transición vítrea determinadas en el “Onset” de  $E'$  ( $T_g1$ ); en el máximo de  $E''$  ( $T_g2$ ) o en el máximo de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ),  $T_g3$ .

En el Anexo I, se muestran los resultados de los ensayos DMA realizados a las muestras extruidas, de acuerdo con el listado de ejecuciones propuesto por el DOE.

Como se ha podido comprobar en el análisis de varianza realizado (Anexo I), se consideran significativas a un nivel de confianza  $\geq$  al 95% para el módulo de almacenamiento  $E'$  la interacción de segundo orden “%NF\*tipo NF” (valor  $P=0,044$ ) y la interacción de tercer orden “Perfil de  $T^a$ \*SME\*%NF” (valor  $P=0,000$ ). Como era de esperar, todos los factores considerados influyen ligeramente y de forma compleja sobre el módulo de almacenamiento de los nanocomposites preparados.



El material más dúctil es el nanocomposite con óxido de grafeno modificado por líquido iónico procesado en condiciones más severas, alta temperatura y alta energía mecánica específica.

Cabe destacar además, que las variables del proceso tienen mayor incidencia sobre la rigidez de los nanocomposites que sobre el polímero puro. Así, para PMMA la mayor diferencia de  $E'$ , entre el material más rígido y más dúctil, de todas las muestras extruidas, es del 6,4%. Esta diferencia se incrementa hasta el 8,3% para PMMA+0,5%GO, hasta el 17,8% para PMMA+0,5%GO-LI y hasta un 19,9% para PMMA+0,5%GO-NT.

En la Figura 4.20 se muestra la influencia de la energía mecánica específica sobre el módulo de almacenamiento para cada uno de los nanocomposites, procesados con el perfil de alta temperatura. Como se puede observar, los materiales más dúctiles se obtienen para el valor más alto de energía mecánica específica, mientras que los más rígidos son los extruidos con el valor más bajo de energía mecánica específica.

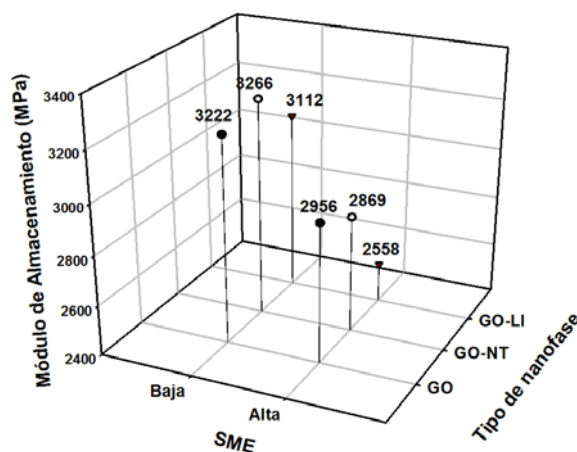


Figura 4.20. Valores medios del módulo de almacenamiento de los distintos nanocomposites procesados a alta temperatura en función de la nanofase utilizada y del valor de SME.

## 4.5. Caracterización de los nanocomposites

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio dinámico-mecánico y en el análisis estadístico, las muestras seleccionadas para la caracterización de los nanocomposites son las que se recogen en la Tabla 4.15. Como se puede comprobar todas ellas se han preparado con el perfil de alta temperatura y para los dos valores seleccionados de SME (alta y baja).

Tabla 4.15. Muestras seleccionadas para la caracterización de los nanocomposites.

Muestras	Descripción
PMMA puro	Alta temperatura y Alta SME; sin nanofase añadida
	Alta temperatura y Baja SME; sin nanofase añadida
PMMA+0,5%GO	Alta temperatura y Alta SME; con 0,5% de GO
	Alta temperatura y Baja SME; con 0,5% de GO
PMMA+0,5%GO-NT	Alta temperatura y Alta SME; con 0,5% de GO-NT
	Alta temperatura y Baja SME; con 0,5% de GO-NT
PMMA+0,5%GO-LI	Alta temperatura y Alta SME; con 0,5% de GO-LI
	Alta temperatura y Baja SME; con 0,5% de GO-LI

### 4.5.1. Análisis del estado de la dispersión por técnicas microscópicas

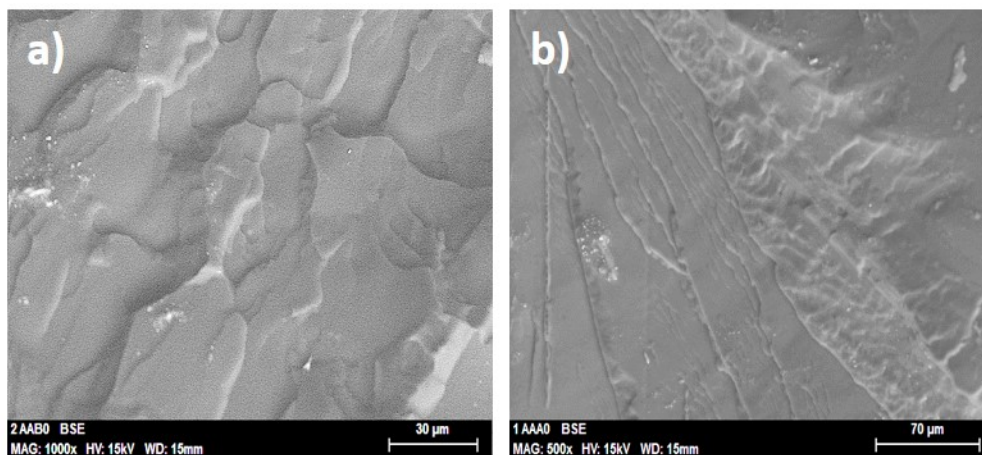
Como se comentó en el Capítulo 1 de la presente Tesis Doctoral, en los nanocomposites poliméricos es fundamental conseguir una buena dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica que maximice las interacciones interfaciales matriz/nanorrefuerzo, por lo que el método de preparación de estos nanocomposites resulta crucial.

Con el método de mezcla en estado fundido utilizado en el presente trabajo se generan elevados esfuerzos de cizalla para procesar las muestras, con el objetivo de conseguir una buena dispersión de los distintos nanorrefuerzos en la matriz polimérica. Aunque existen numerosas técnicas para estudiar el estado de dispersión, entre ellas cabe destacar, además del análisis reológico, las técnicas de microscopía SEM y TEM.

El estudio de la dispersión facilitará la interpretación de los resultados observados en las propiedades de los nanocomposites obtenidos, ya que la formación de agregados no sólo puede dificultar el proceso de preparación de los nanocomposites, sino que puede disminuir el efecto de los nanorrefuerzos en la matriz, pudiendo incluso afectar negativamente a ciertas propiedades macroscópicas del material.

#### 4.5.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Se ha realizado la observación de la sección transversal obtenida mediante fractura criogénica de las muestras seleccionadas. Las micrografías SEM se muestran en las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23.



*Figura 4.21. Micrografías SEM de PMMA procesado con el perfil de alta temperatura:  
a) Baja SME; b) Alta SME.*

Como era previsible, todas las superficies de criofractura presentan una morfología típica de fractura frágil, independientemente del material y de las condiciones de procesado.

Así, las superficies de criofractura de PMMA con baja o alta SME (Figuras 4.21.a y 4.21.b, respectivamente) muestran superficies de fractura frágil sin señales de deformación plástica. La superficie de fractura es más rugosa en el caso del material procesado con baja SME y más lisa en el procesado con alta SME, lo que podría indicar una propagación de grieta más rápida.

En el caso de PMMA+0,5%GO (Figuras 4.22), no se aprecia ninguna diferencia entre las superficies de fractura en función del valor de SME. En ambos casos, se obtiene una morfología semejante a la de PMMA procesado a baja SME (Figura 4.21.a).

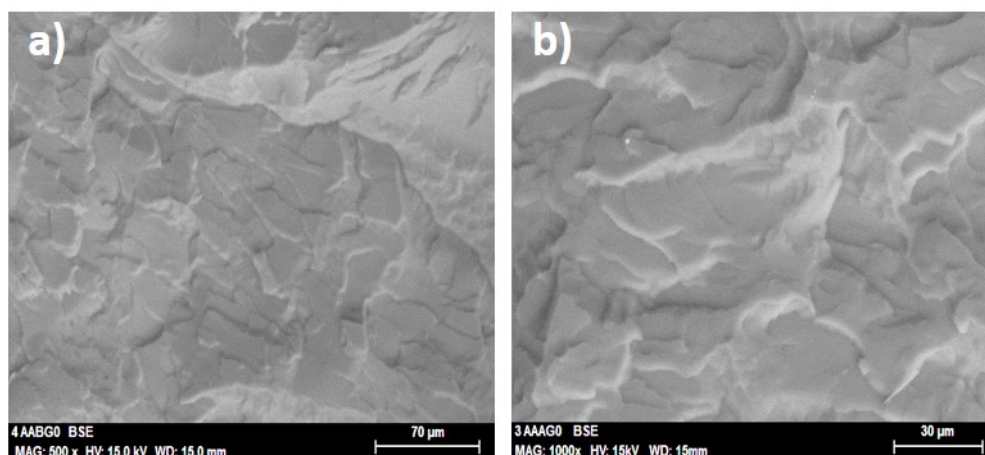


Figura 4.22. Micrografías SEM de las superficies de fractura de PMMA+0,5%GO:  
a) Baja SME; b) Alta SME.

La combinación de óxido de grafeno y nanotubos de carbono da lugar, para el material procesado con baja SME (Figura 4.23.a), a una superficie de fractura en la que se pueden distinguir tres zonas: una región totalmente lisa (región 1), una zona de transición (2) y una zona final de fractura frágil con mayor rugosidad (3). En el material procesado con alta SME (Figura 4.23.b), no se aprecian diferencias en la superficie de fractura con respecto al material que no contiene nanotubos de carbono (Figuras 4.22.a y 4.22.b).

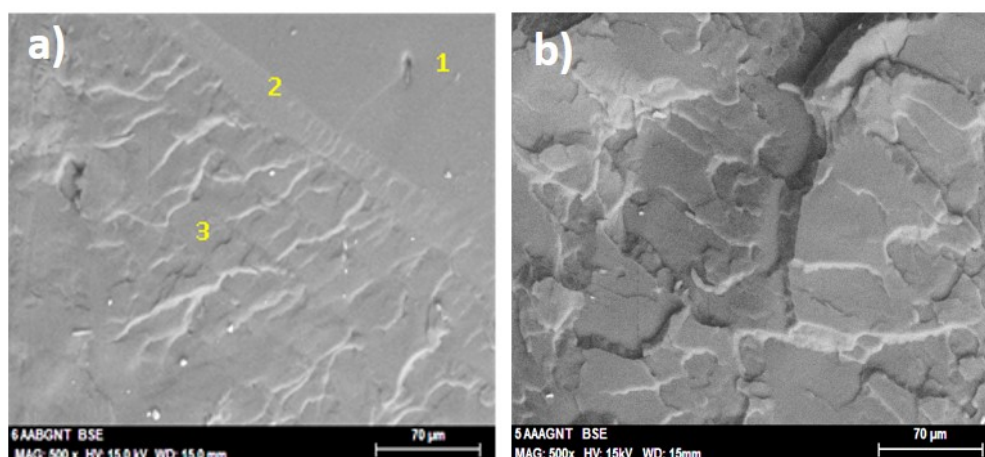


Figura 4.23. Micrografías SEM de las superficies de fractura de PMMA+0,5%GO-NT:  
a) Baja SME; b) Alta SME.

La modificación del óxido de grafeno con líquido iónico da lugar a superficies de fractura semejantes para los materiales procesados con baja y alta SME (Figuras 4.24.a y 4.25.a, respectivamente). En este caso, se ha realizado el mapa elemental de carbono y oxígeno, presentes tanto en la matriz como en los aditivos (Figuras 4.24.b y 4.25.b) que, como era previsible presentan una distribución uniforme en las superficies de fractura.

Más significativo es el mapa elemental de flúor, ya que este elemento sólo está presente en el líquido iónico. Estos mapas elementales de flúor muestran la distribución homogénea de la nanofase de óxido de grafeno modificada por líquido iónico, sin que en ningún caso se observe la presencia de aglomerados ni de regiones libres de líquido iónico.

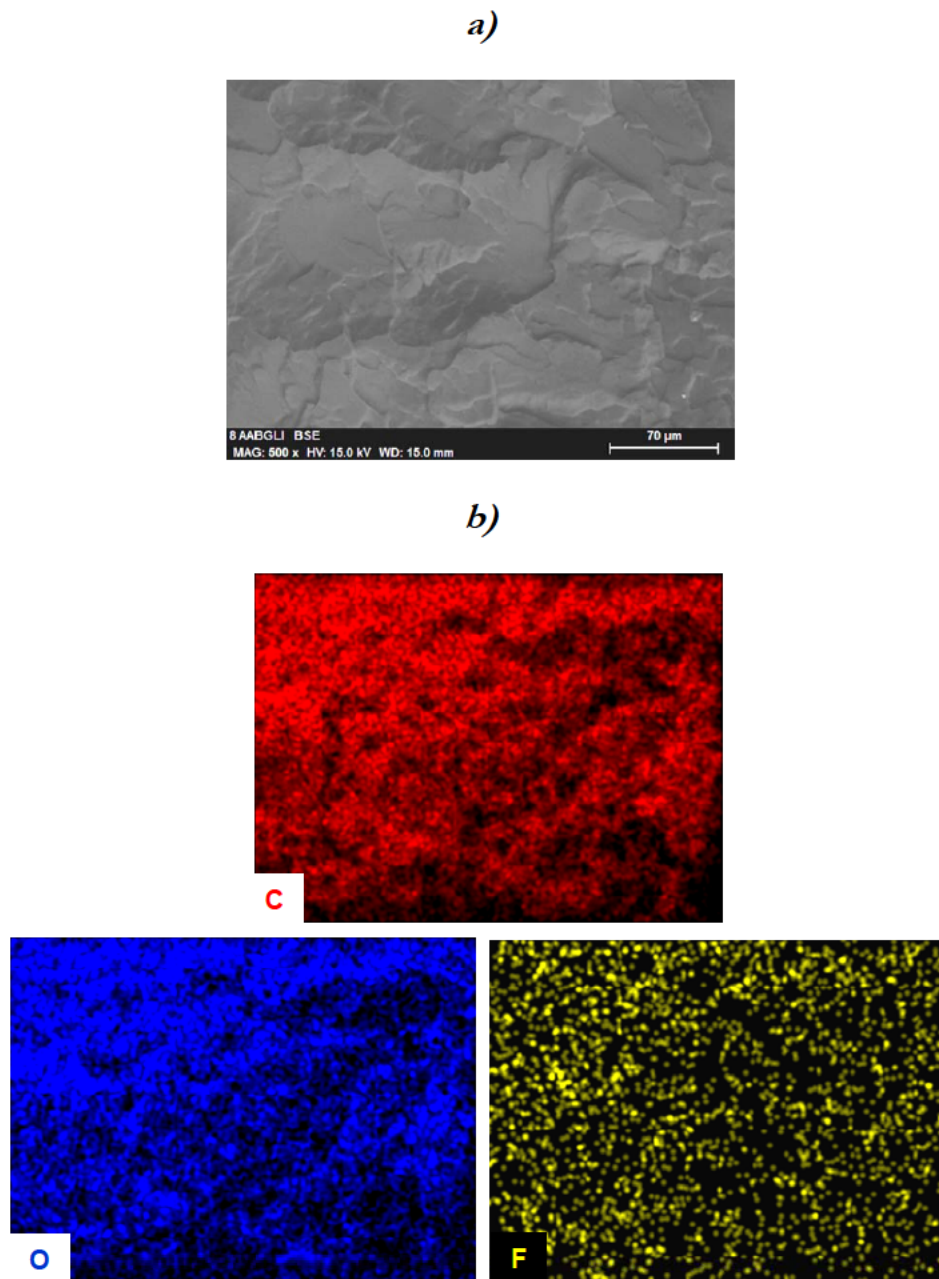
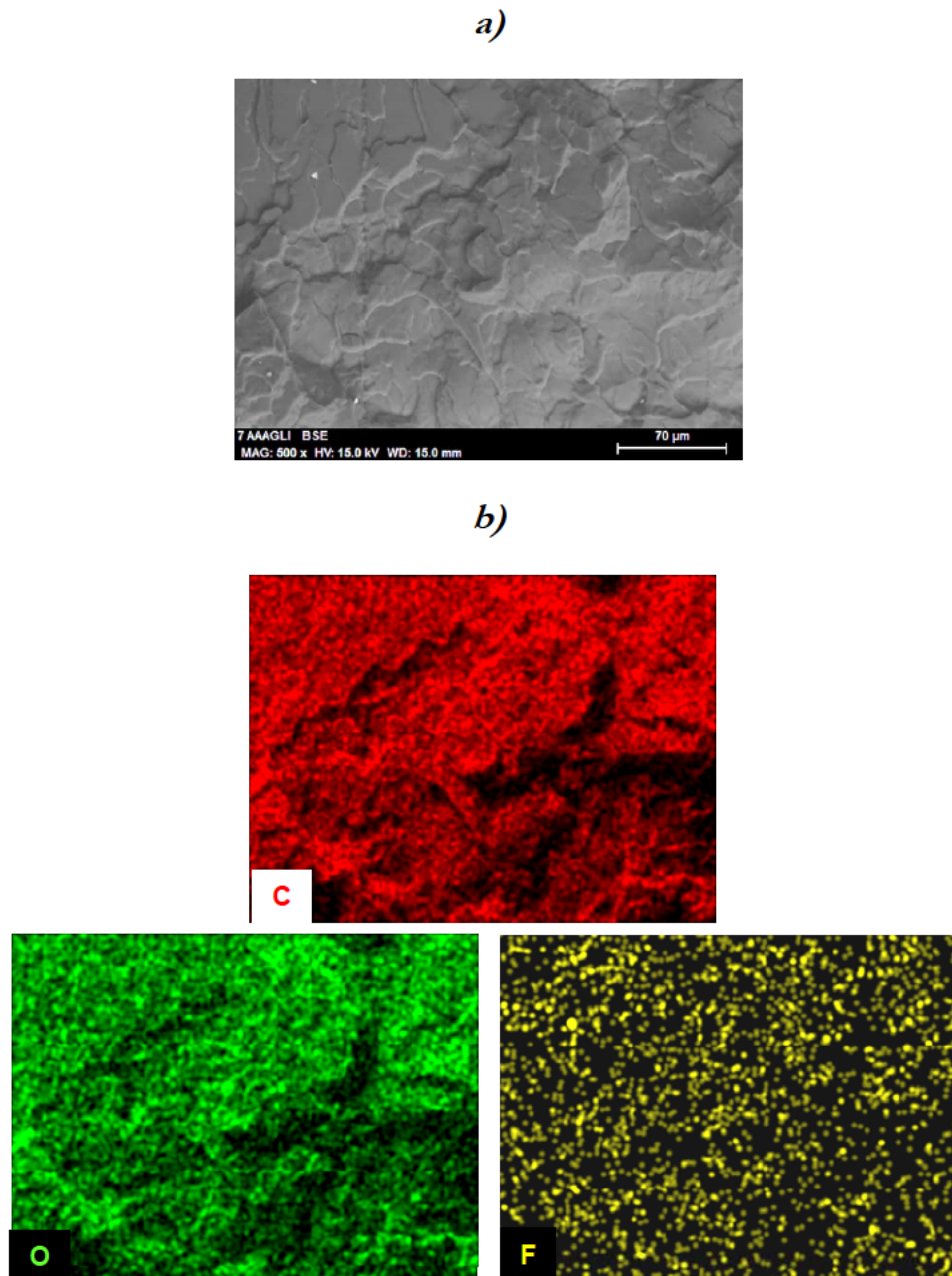


Figura 4.24. a) Micrografía SEM y b) Mapas elementales de C, O y F para PMMA+0,5%GO-LI procesado con baja SME.



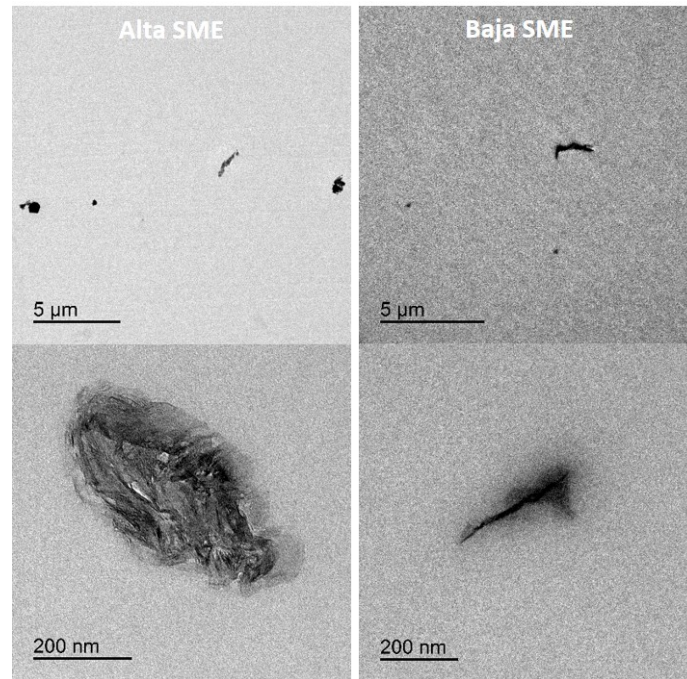


*Figura 4.25. a) Micrografía SEM y b) Mapas elementales de C, O y F para PMMA+0,5%GO-LI procesado con alta SME.*

#### 4.5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

Se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión TEM para describir con mayor detalle el estado de dispersión y el grado de exfoliación de las nanofases en los nanocomposites preparados y así analizar el tamaño de los agregados formados.

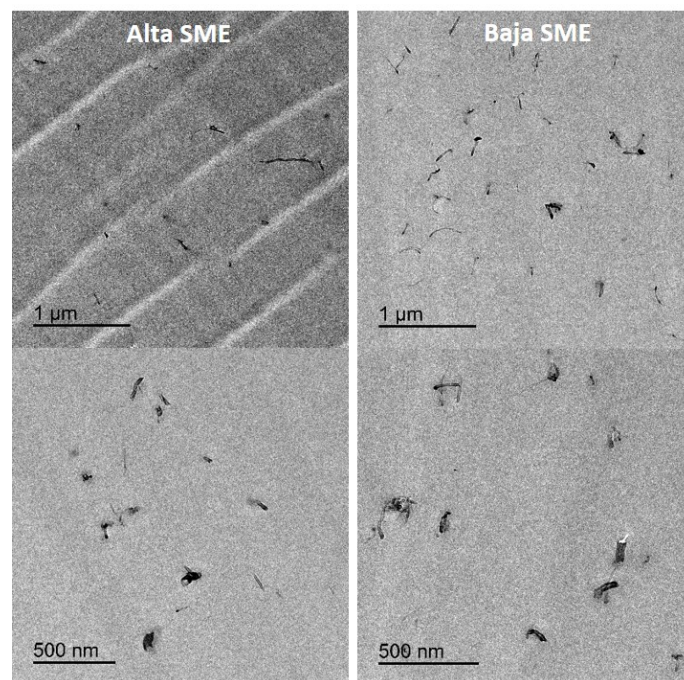
En la Figura 4.26 se muestran las micrografías TEM correspondientes a los nanocomposites de PMMA+0,5%GO preparados con valores de alta y baja energía mecánica específica (SME). Las regiones negras corresponden al óxido de grafeno (GO) y las regiones grises corresponden a la matriz de PMMA.



*Figura 4.26. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+0,5%GO.*

La matriz de PMMA presenta pocos agregados de GO de gran tamaño y muy alejados entre sí, tanto en el nanocomposite PMMA+0,5%GO extruido a alta como a baja SME, aunque en este último caso, el tamaño de los agregados de GO se reduce ligeramente. En cualquier caso, la escasa dispersión de la nanofase se podría deber a la hidrofiliicidad del GO causada por los grupos funcionales oxigenados en la superficie de las láminas.

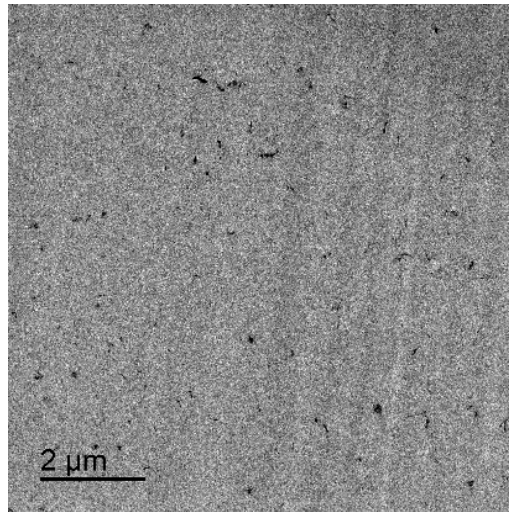
La modificación con nanotubos de carbono de pared múltiple, produce una distribución más uniforme de las nanofases (Figura 4.27) y un menor tamaño de las mismas.



*Figura 4.27. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT.*

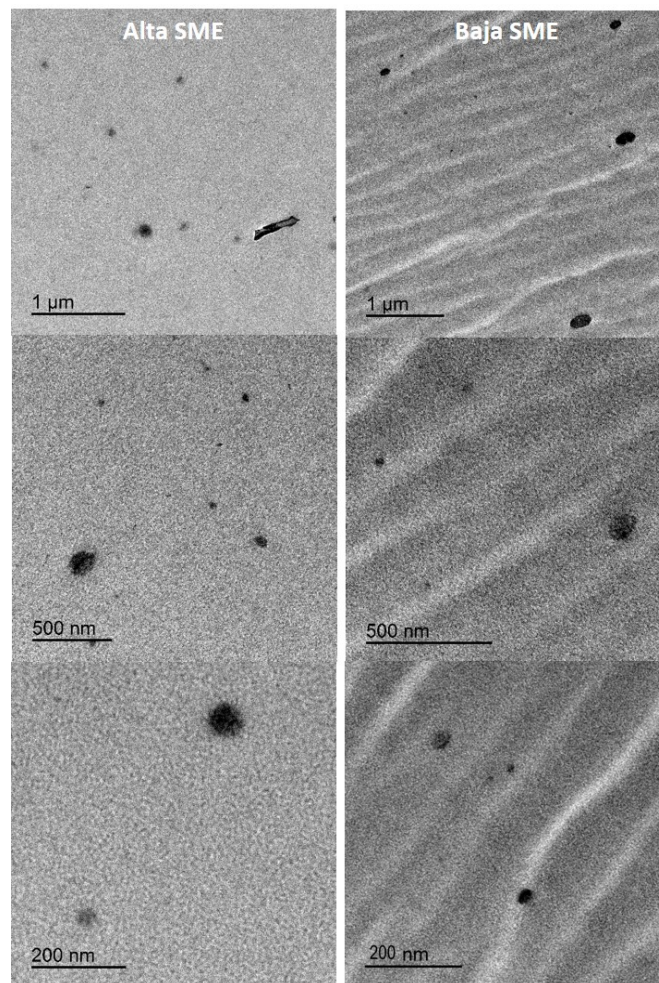


La dispersión más homogénea se observa para el PMMA+0,5%GO-NT procesado a baja SME (Figura 4.28).



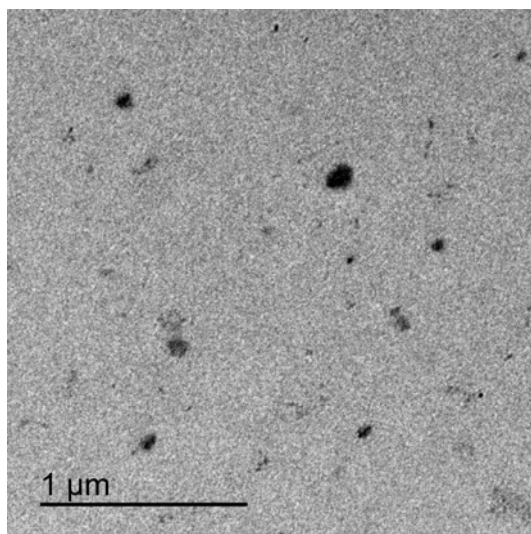
*Figura 4.28. Micrografía TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-NT procesado a baja SME.*

La presencia del líquido iónico se observa en las micrografías (Figura 4.29) como nanofases esféricas con un diámetro medio de 50 nm.

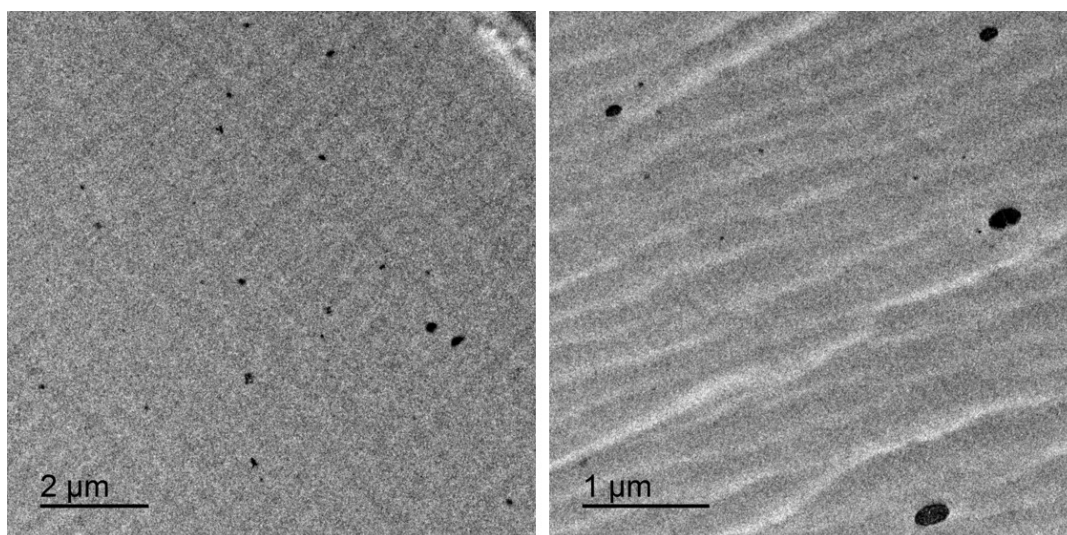


*Figura 4.29. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI.*

Como se puede comprobar en las micrografías que se muestran en las Figuras 4.30 y 4.31, en estos nanocomposites de PMMA+0,5%GO-LI, la distribución más homogénea se ha observado para el procesado con alta energía mecánica específica (Figura 4.30).



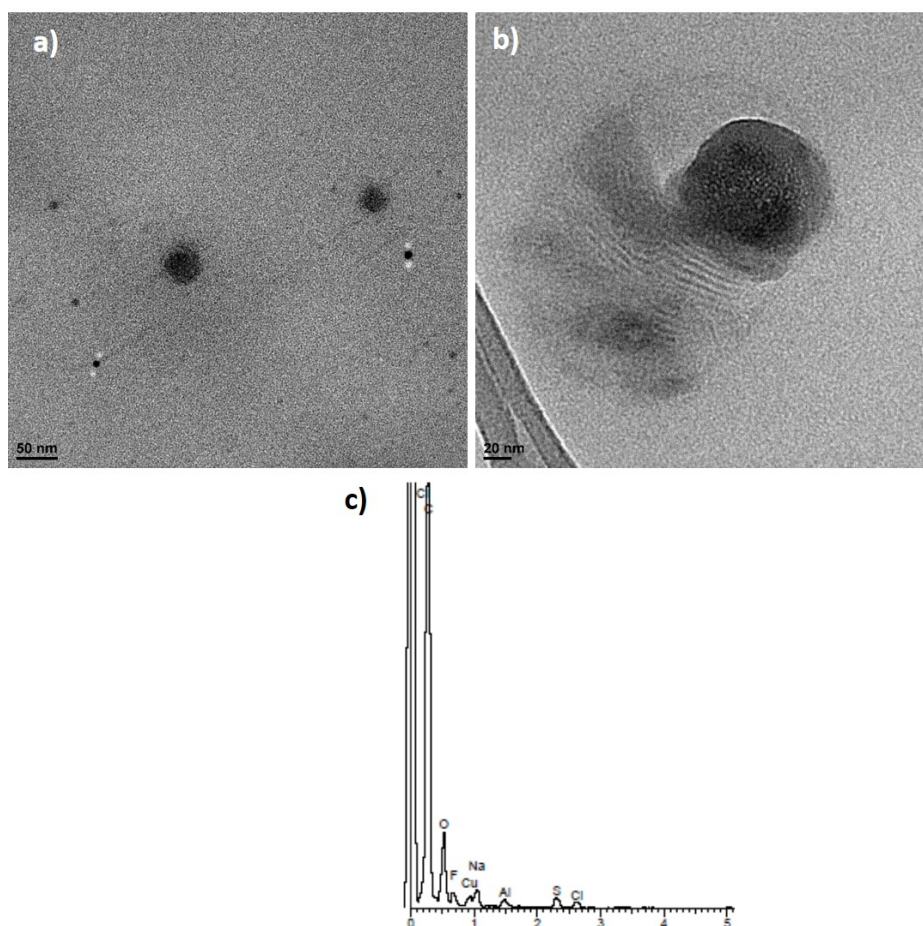
*Figura 4.30. Micrografía TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-LI procesado a alta SME.*



*Figura 4.31. Micrografías TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-LI procesado a baja SME.*

Además, al igual que en las micrografías TEM de la nanofase híbrida GO-LI que se mostraron en el Apartado 4.1.1, en los nuevos nanocomposites preparados con esta nanofase híbrida (PMMA+0,5%GO-LI) aparecen las nanoesferas (Figuras 4.32.a 4.32.b) correspondientes a una nanofase de carbono que contiene flúor, elemento presente en el LI utilizado, tal y como se puede comprobar en el espectro EDX (Figura 4.32.c).





*Figura 4.32. a y b) Micrografías TEM del nanocomposite PMMA+0,5%GO-LI (alta SME); c) Espectro EDX.*

Como se ha podido comprobar, en los nanocomposites preparados con las nanofases híbridas (GO-NT y GO-LI), (Figuras 4.27 y 4.29) puede observarse cómo el tamaño de los agregados es sensiblemente inferior, lo que indica que la capacidad de dispersión de las nanofases híbridas depende en gran medida de la modificación de la superficie del óxido de grafeno.

Las imágenes de microscopía sugieren que tanto los nanotubos de carbono de pared múltiple como el líquido iónico contribuyen a mejorar la compatibilización entre los nanorrefuerzos y la matriz, reduciendo el tamaño de los agregados y mejorando su dispersión en la matriz polimérica, debido a la reducción de las interacciones entre los grupos oxigenados en la superficie de las láminas de GO.

## 4.5.2. Difracción de rayos X

Se ha realizado la caracterización de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites obtenidos, mediante difracción de rayos X (XRD). En la Figura 4.33 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras procesadas con alta y baja SME. Como se puede observar, independientemente del valor de SME, tanto el material de referencia, el PMMA puro, como los distintos nanocomposites obtenidos bien con la nanofase pura o las nanofases híbridas muestran un pico ancho de difracción, centrado a  $13,3^\circ$ , de mayor intensidad en el caso de las muestras preparadas con baja SME, que está de acuerdo con la naturaleza amorfa del polímero.

También se puede observar la presencia de picos estrechos de difracción más o menos intensos a  $26,4^\circ$  y  $29,2^\circ$  tanto en las muestras de PMMA puro como en los nanocomposites que contienen GO y GO-NT.

Sin embargo, la mayor diferencia se encuentra en el difractograma correspondiente a la muestra de PMMA modificado con la nanofase híbrida GO-LI. En este nanocomposite PMMA+0,5%GO-LI, tanto en las muestras preparadas con alta como con baja SME, aparece un pico a  $20,6^\circ$  cuya intensidad es más del doble en las muestras preparada con baja SME que con alta SME. Este nuevo pico también aparece en el difractograma del líquido iónico puro.

En el caso de PMMA+0,5% GO-LI, procesado con baja SME (Figura 4.33.b), el incremento de intensidad del pico a  $20,6^\circ$ , va acompañado de una reducción en la intensidad del pico a  $26,4^\circ$ .

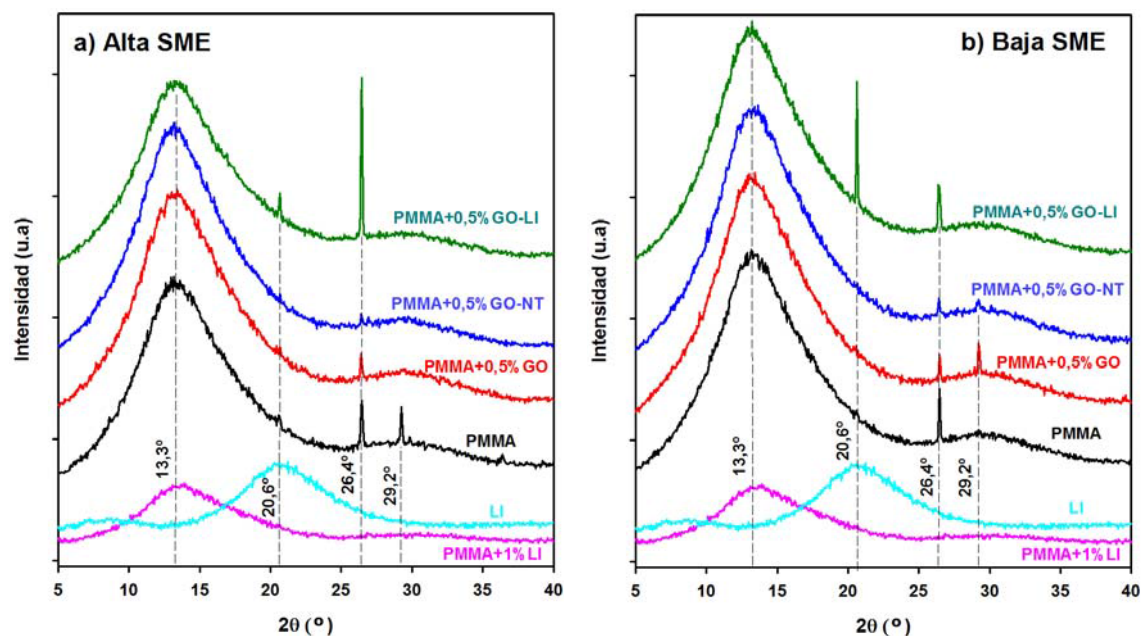


Figura 4.33. Difractogramas de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites preparados con alta y baja SME.

Como se observa en la Figura 4.34, en ningún nanocomposite aparecen los picos característicos de la nanofase GO o GO-NT, lo que podría deberse a que estas nanofases se exfolian y dispersan en la matriz de PMMA sin causar modificaciones estructurales en los mismos.

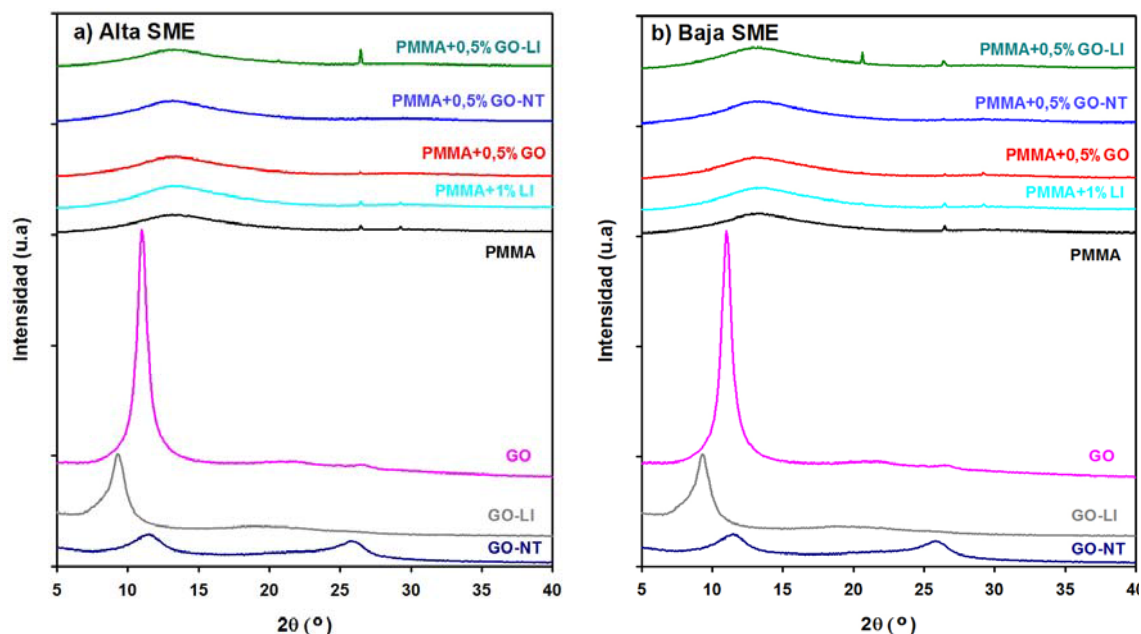


Figura 4.34. Difractogramas de las nanofases utilizadas y de las muestras de PMMA y nanocomposites preparados con alta y baja SME.

### 4.5.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La interacción de las distintas nanofases con las matrices termoplásticas ha sido analizada mediante espectroscopía de IR. En las Figuras 4.35 y 4.36 se muestran los espectros de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites preparados con alta y baja SME, respectivamente.

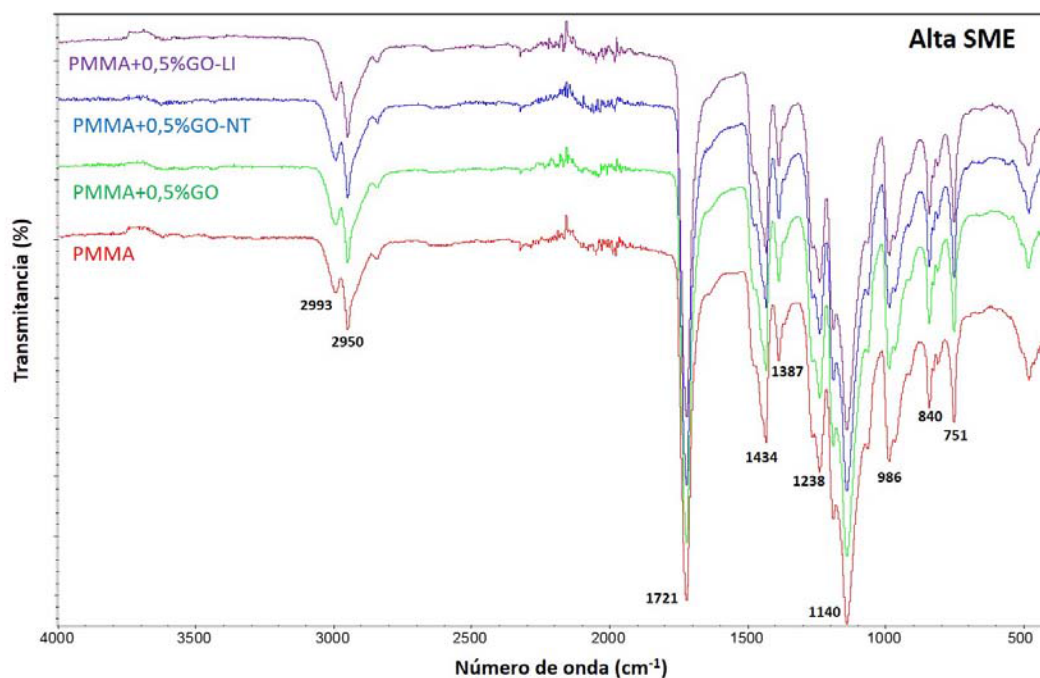


Figura 4.35. Espectros FTIR de los nanocomposites preparados con alta SME.

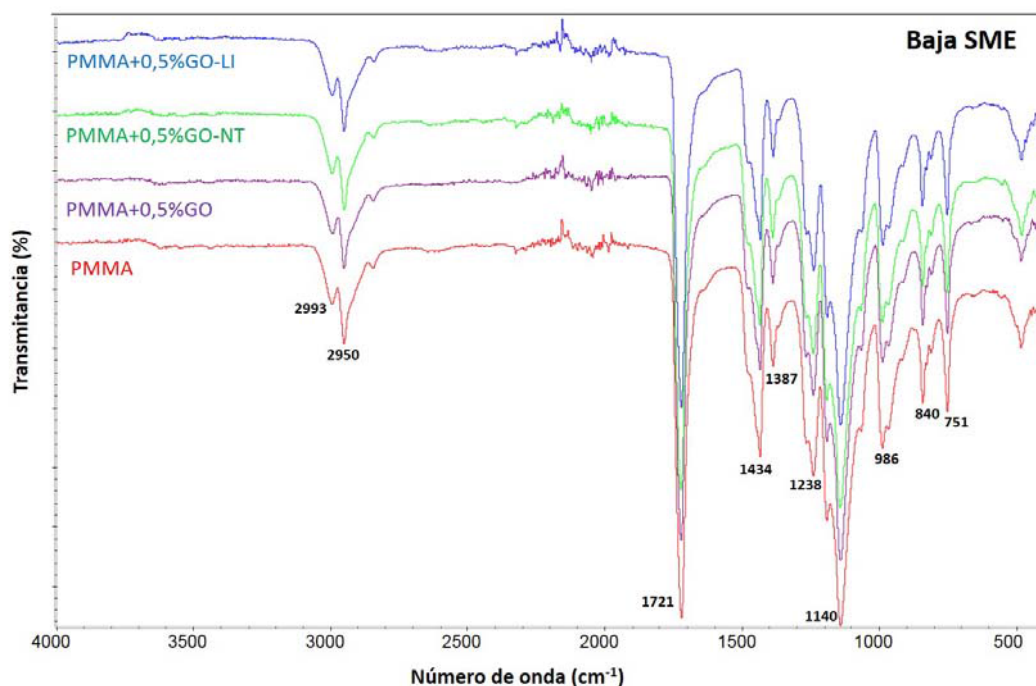


Figura 4.36. Espectros FTIR de los nanocomposites preparados con baja SME.

Como se puede comprobar no se observa ninguna diferencia entre las muestras de PMMA puro y los distintos nanocomposites preparados con distintos valores de SME. En todos ellos se aprecian las bandas características del PMMA (2993 y 2950  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondiente al estiramiento (*stretching*) del enlace C-H, 1721  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace C=O del grupo acrilato, 1434  $\text{cm}^{-1}$  de la vibración por flexión del enlace C-H de los grupos  $\text{CH}_3$ , 1387 y 751  $\text{cm}^{-1}$  de  $\alpha\text{-CH}_3$ , 1238 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  para el estiramiento del enlace C-O ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) y 986  $\text{cm}^{-1}$  de  $-\text{CH}_2-$ .

Por otra parte, en ningún caso aparece la banda ancha en 3122  $\text{cm}^{-1}$  de la vibración de estiramiento del enlace O-H, debida a la presencia de grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) en el GO.

#### 4.5.4. Espectroscopía Raman

Se ha utilizado la espectroscopía Raman para analizar las posibles interacciones de la matriz polimérica (PMMA) con las distintas nanofases utilizadas en los distintos nanocomposites preparados con alta y baja SME.

Como se puede comprobar en la Figura 4.37, tanto en los espectros Raman de las muestras de PMMA puras como de los distintos nanocomposites preparados bien con alta o baja SME, se observa la presencia de las bandas características del PMMA:  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) a 1452  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=O) a 1730  $\text{cm}^{-1}$  y la banda  $\nu$  (C-H) a 2954  $\text{cm}^{-1}$  de máxima intensidad. Cuando se añaden las distintas nanofases para obtener los correspondientes nanocomposites, independientemente de los valores de SME, las intensidades de estas bandas se mantienen y no se observa ningún desplazamiento de las mismas.



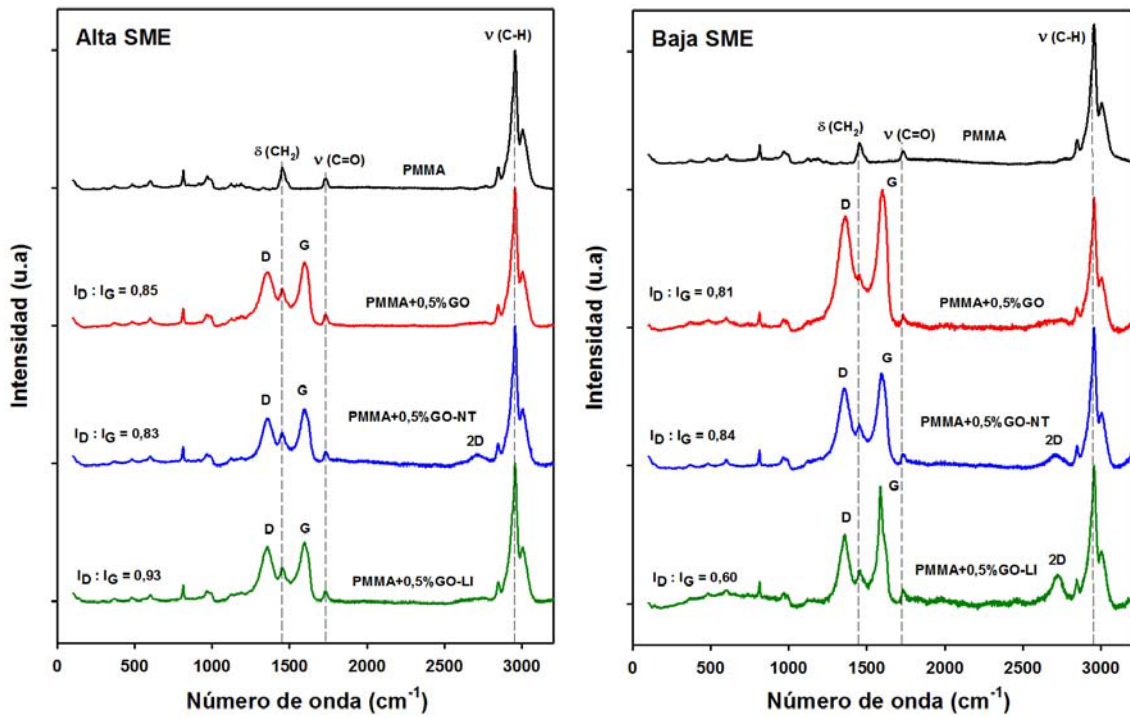


Figura 4.37. Espectros Raman de PMMA puro y de los nanocomposites preparados con alta y baja SME.

Todos los espectros Raman de los nanocomposites preparados muestran las bandas D y G características de la nanofases utilizadas, aunque de menor intensidad en los nanocomposites preparados con alta SME. En los nanocomposites preparados con baja SME las bandas D y G son más intensas (Tabla 4.16).

Tabla 4.16. Números de onda y relación de intensidades de los espectros Raman de PMMA puro y de los nanocomposites preparados con alta y baja SME.

<i>ALTA SME</i>	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Relación de intensidades	
Material	Banda D	Banda G	Banda 2D	ID/IG	I2D/IG
PMMA	-	-	-	-	-
PMMA+0,5%GO	1358,2	1598,2	-	0,85	-
PMMA+0,5%GO-NT	1355,1	1596,7	2702,3	0,83	0,19
PMMA+0,5%GO-LI	1353,5	1595,2	-	0,93	-

<i>BAJA SME</i>	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Relación de intensidades	
Material	Banda D	Banda G	Banda 2D	ID/IG	I2D/IG
PMMA	-	-	-	-	-
PMMA+0,5%GO	1361,2	1596,7	2746,3	0,81	0,07
PMMA+0,5%GO-NT	1351,9	1592,2	2702,2	0,84	0,13
PMMA+0,5%GO-LI	1359,7	1587,7	2721,7	0,60	0,25

En el nanocomposite preparado con la nanofase pura (PMMA+0,5%GO) y con alta SME la relación de intensidades de las bandas D y G ( $I_D: I_G$ ) es de 0,85, ligeramente mayor que la que presenta el nanocomposite preparado con la nanofase híbrida que contiene los nanotubos de pared múltiple (PMMA+0,5%GO-NT) (0,83) y significativamente inferior que la del nanocomposite (PMMA+0,5%GO-LI) (0,93).

Este aumento en la relación de intensidades podría deberse bien a la formación de interacciones entre las cadenas de PMMA y la superficie de la nanofase híbrida GO-LI, que interrumpen parcialmente la red de carbono  $sp^2$  [535] o a la creación de defectos estructurales tales como vacantes y defectos topológicos en el plano basal de la nanofase modificada (GO-LI) producidos durante el procesamiento del nanocomposite [303].

Además, como se puede comprobar en la Tabla 4.16, para los valores correspondientes a los materiales procesados con alta SME, aunque en los dos nanocomposites preparados con las nanofases híbridas, se observa un desplazamiento de las bandas D y G a menores números de onda, esta diferencia es mayor en el nanocomposite (PMMA+0,5%GO-LI), lo que sugiere una mayor interacción entre el PMMA y la nanofase híbrida GO-LI.

En los nanocomposites obtenidos con baja SME se produce el efecto contrario, es decir, la relación de intensidades se incrementa ligeramente de 0,81 (PMMA+0,5%GO) a 0,84 para PMMA+0,5%GO-NT y se reduce considerablemente para el nanocomposite (PMMA+0,5%GO-LI) (0,60). En estos nanocomposites, como se puede comprobar en los valores de la Tabla 4.16, correspondientes a baja SME, se observa un desplazamiento a menores números de onda de las bandas D y G, siendo este desplazamiento mayor para el nanocomposite (PMMA+0,5%GO-NT).

Además, como se puede comprobar en la Figura 4.38, donde se comparan los espectros de los nanocomposites con los de las nanofases utilizadas, en todos los nanocomposites preparados con baja SME los valores de la relación  $I_D : I_G$  se reducen con respecto a las nanofases, lo que no ocurre en los nanocomposites preparados con alta SME. Por tanto, una baja SME podría dar lugar a una menor concentración de defectos en los nanocomposites.

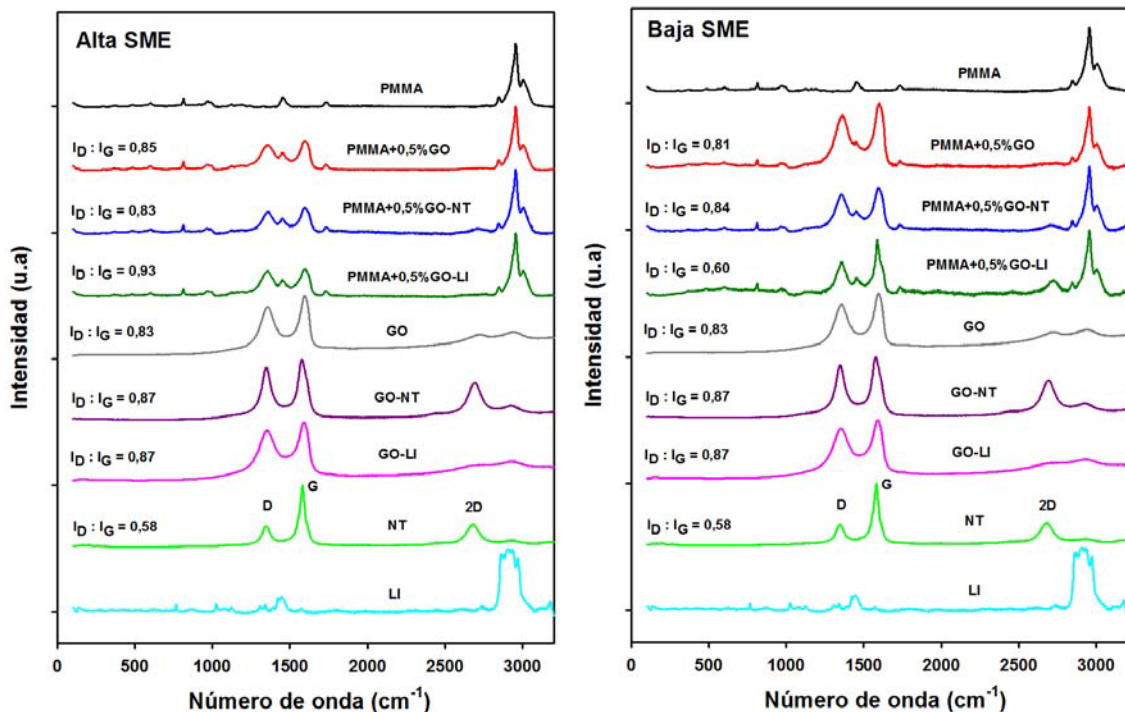


Figura 4.38. Espectros Raman de las nanofases utilizadas y de las muestras de PMMA y nanocomposites preparados con alta y baja SME.

### 4.5.5. Propiedades térmicas

En la Tabla 4.17 se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como de las temperaturas de degradación ( $T_d$ ) (pérdida de un 50% de peso) obtenidas mediante termogravimetría (TGA), de las muestras tanto de PMMA puro como de los distintos nanocomposites modificados con las tres nanofases utilizadas en el estudio, extruidas con el perfil de alta temperatura y valores de alta y baja SME.

Tabla 4.17. Propiedades térmicas de las muestras de PMMA puro y sus nanocomposites.

Alta SME	$T_g$ (°C) DSC	$T_d$ (°C) ( $\Delta m = -50\%$ )
PMMA	113,46	370,51
PMMA+0,5%GO	113,73	368,89
PMMA+0,5%GO-NT	113,79	370,81
PMMA+0,5%GO-LI	115,71	370,47
Baja SME		
PMMA	113,14	369,81
PMMA+0,5%GO	113,74	369,38
PMMA+0,5%GO-NT	113,42	370,97
PMMA+0,5%GO-LI	113,01	369,64

En la Figura 4.39, se muestran los termogramas correspondientes al segundo calentamiento experimentado por las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites obtenidos con alta y baja SME, obtenidos mediante DSC siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.3.6.7. Como se puede comprobar, no existen diferencias significativas en los valores de la  $T_g$ .

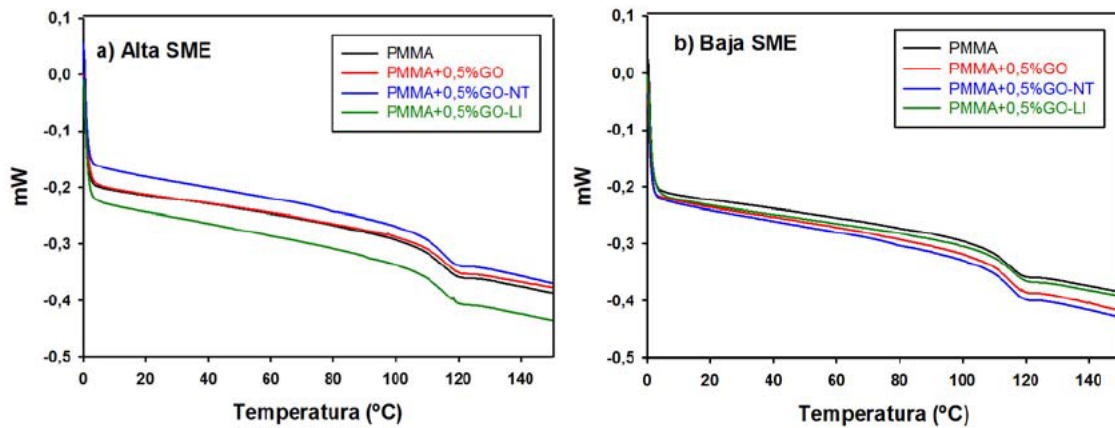


Figura 4.39. DSC de las muestras de PMMA puro y nanocomposites obtenidos con:  
a) Alta y b) Baja SME.

Las estabilidades térmicas de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites se han evaluado mediante la temperatura de degradación ( $T_d$ ), definida como la temperatura a la que se produce un 50% de pérdida de peso (Apartado 3.3.6.8). Las curvas TGA se muestran en la Figura 4.40 y los valores de  $T_d$  aparecen en la Tabla 4.17. En comparación con las muestras de PMMA puro, las estabilidades térmicas de los nanocomposites no experimentan ninguna variación significativa con los valores de SME.

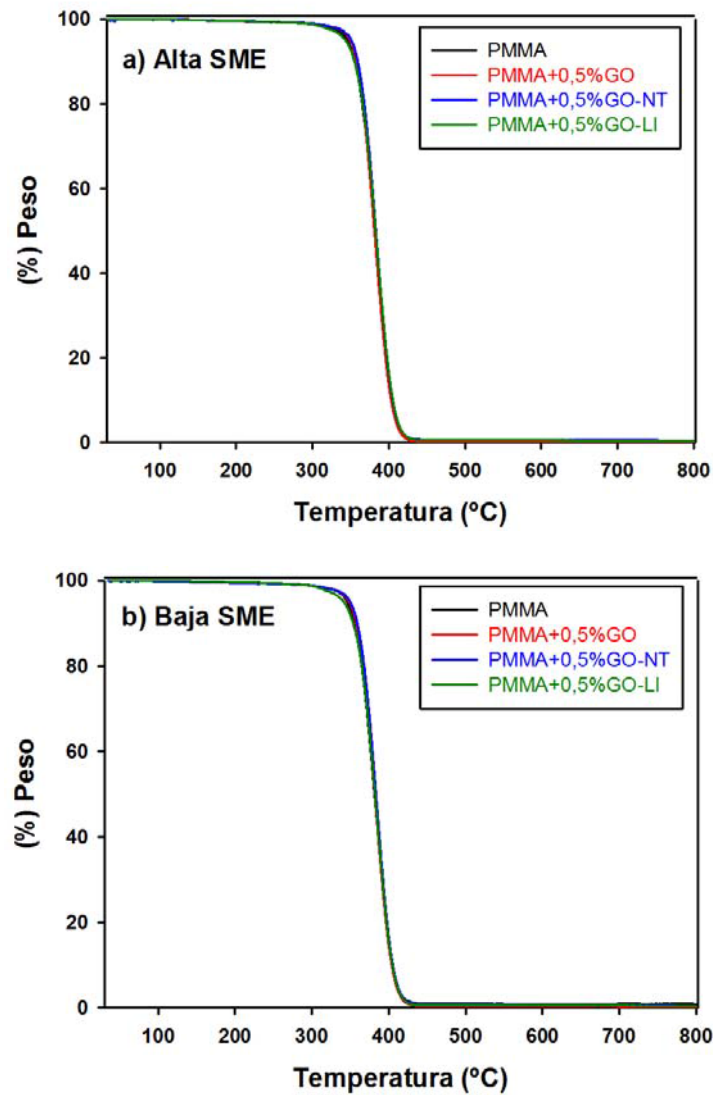


Figura 4.40. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura para las muestras de PMMA puro y nanocomposites preparados con: a) Alta y b) Baja SME.

#### 4.5.6. Propiedades dinámico-mecánicas

En la Tabla 4.18, se muestran los resultados de los ensayos dinámico-mecánicos (DMA) realizados a las muestras seleccionadas para su caracterización, descritas en la Tabla 4.15 del Apartado 4.5. Se trata de las muestras extruidas de PMMA puro y de sus nanocomposites procesados con el perfil de alta temperatura y con los valores de SME (alta y baja) considerados.

Como ya se comentó en el Apartado 4.4, y se puede comprobar en los valores recogidos en la Tabla 4.18, en las muestras de PMMA puro, el valor más bajo de  $E'$  se obtiene para la muestra extruida con baja SME. Sin embargo, en el caso de los nanocomposites, ocurre justamente al contrario, esto es, los valores más bajos de  $E'$  se obtienen para las muestras procesadas con alta energía mecánica específica.



*Tabla 4.18. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de polimetilmetacrilato puro y sus nanocomposites procesados con el perfil de alta temperatura.*

Material	SME (KJ/Kg)	E' "Onset"		E'' "Máximo"		tanδ "Máximo"	
		E' (MPa)	T (°C)	E'' (MPa)	T (°C)	tan δ	T (°C)
PMMA	Alto	3087	119,41	241,3	119,17	1,62	137,36
	Bajo	2958	118,82	241,7	118,98	1,63	137,02
PMMA+0,5%GO	Alto	2956	119,00	233,3	118,39	1,64	137,98
	Bajo	3222	119,06	250,4	118,74	1,66	138,18
PMMA+0,5%GO-NT	Alto	2869	119,53	240,2	119,41	1,65	138,13
	Bajo	3266	119,25	252,1	119,23	1,63	137,20
PMMA+0,5%GO-LI	Alto	2558	119,35	236,8	119,17	1,66	137,49
	Bajo	3112	118,66	245,2	118,08	1,67	136,68

El material más dúctil es el nanocomposite con óxido de grafeno modificado por líquido iónico procesado en condiciones más severas (alta energía mecánica específica).

Las curvas dinámico-mecánicas nos proporcionan una valiosa información de la influencia de las distintas nanofases sobre las propiedades dinámico-mecánicas, así como de la estructura molecular de los nanocomposites. En la Figura 4.41 se muestra la variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E') del polímero puro y de sus respectivos nanocomposites procesados con alta o baja SME (Figura 4.41.a y Fig 4.41.b, respectivamente).

Estas gráficas (Figura 4.41) ponen de manifiesto la relevancia de las condiciones de procesado para el comportamiento dinámico-mecánico. Mientras que a alta SME, los nanocomposites son menos rígidos que el polímero de partida, en los materiales procesados a baja SME, se observa el comportamiento contrario, es decir, los nanocomposites presentan mayor rigidez que el polímero de partida.

Como se puede observar en las figuras, independientemente de los valores de SME, tanto en las muestras de PMMA puro como en los distintos nanocomposites, el módulo de almacenamiento sufre una importante disminución conforme aumenta la temperatura, siendo más pronunciada en el rango cercano a la temperatura de transición vítrea ( $T_g \cong 113$  °C) (Tabla 4.17), debido al aumento en la movilidad de las cadenas en la matriz polimérica.

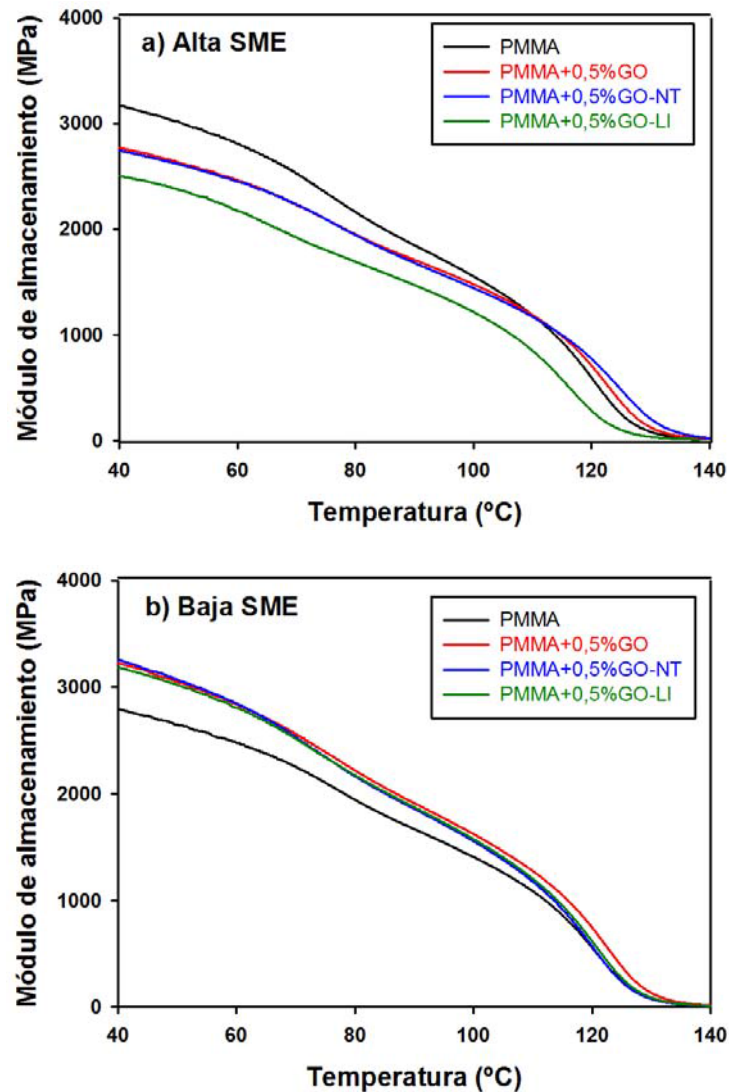


Figura 4.41. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME.

Cuando añadimos las nanofases, el comportamiento en el intervalo inferior a la temperatura de transición vítrea es similar al del polímero puro, indicando que esta parte rígida y empaquetada no se ve afectada por el hecho de añadir los nanorrefuerzos a la matriz polimérica.

En la Figura 4.42 se muestra la variación del módulo de pérdida ( $E''$ ) con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados. Este módulo de pérdida se puede asociar con la pérdida de energía debida a fricción interna que se produce entre las nanofases y la matriz.

Como se puede comprobar, en las muestras procesadas con baja SME, los valores del máximo de  $E''$  que presentan los nanocomposites son superiores al que presenta el PMMA puro.

En el caso de las muestras procesadas con alta SME el comportamiento es contrario, dado que salvo en el nanocomposite preparado con la nanofase híbrida GO-NT que presenta un

comportamiento similar al PMMA puro, los otros nanocomposites presentan valores claramente inferiores.

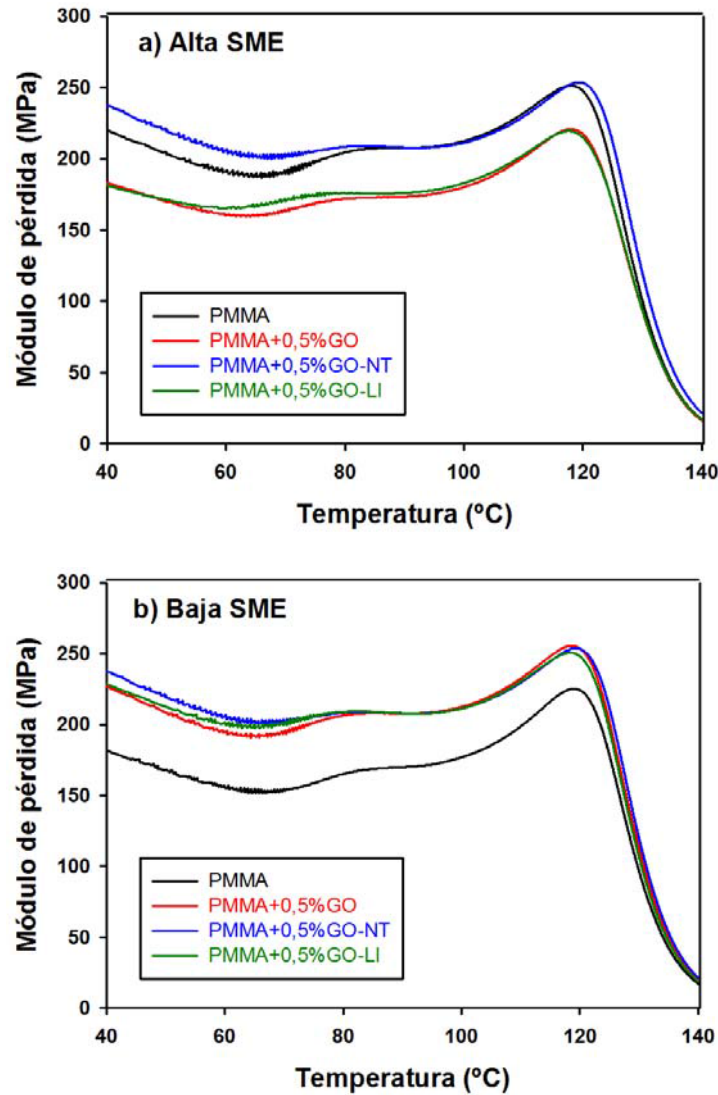


Figura 4.42. Variación del módulo de pérdida con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME.

Este distinto comportamiento en función del valor de SME, está de acuerdo con lo observado para el módulo de almacenamiento (Figura 4.41), lo que podría indicar que la interacción de las nanofases con la matriz de PMMA es mayor en los nanocomposites procesados con baja SME, aunque en ningún caso se observan desplazamientos de los picos hacia temperaturas superiores o inferiores.

Como se puede observar en la Figura 4.43, donde se representa la variación del factor de disipación ( $\tan \delta$ ) con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con alta o baja SME, las temperaturas de transición vítrea no varían significativamente ni con las condiciones de procesado ni con las nanofases añadidas, ya que la diferencia entre los valores de la Tg (calculada a partir del máximo de la tangente de pérdida) es de tan sólo 1,5°C.

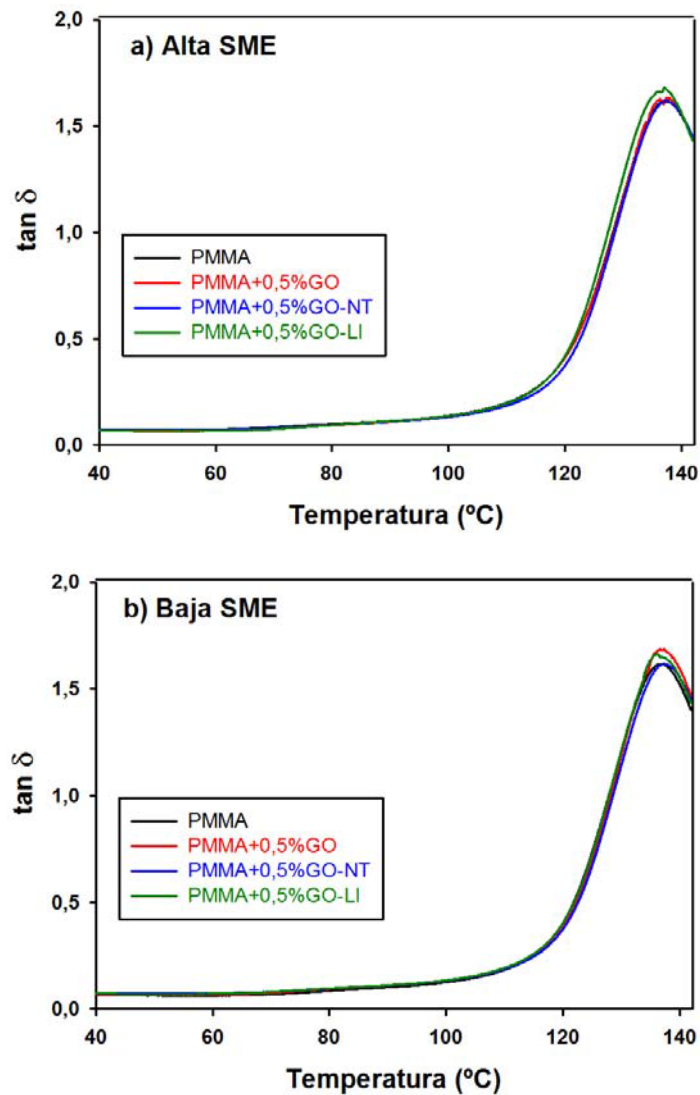


Figura 4.43. Variación del factor de disipación ( $\tan \delta$ ) con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME.

Tampoco existen diferencias significativas en el valor del factor de disipación ( $\tan \delta$ ), ya que, como hemos visto, las variaciones de módulo de almacenamiento están de acuerdo con las del módulo de pérdida, de manera que su cociente no varía.

#### 4.5.7. Propiedades reológicas

Los ensayos de reología son especialmente interesantes para conocer el comportamiento de los nanocomposites durante los procesos de transformación en continuo.

En las Figuras 4.44 y 4.45, se representan respectivamente los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) de cada una de las muestras en las diferentes condiciones de extrusión. Es interesante percibir que los valores no varían significativamente, con lo que la concentración de las nanofases utilizadas en este estudio está por debajo de la concentración de percolación de una red tridimensional [516]. Esto nos indicaría que en ningún caso las nanofases pueden actuar como impedimentos para el desenmarañamiento de las cadenas.

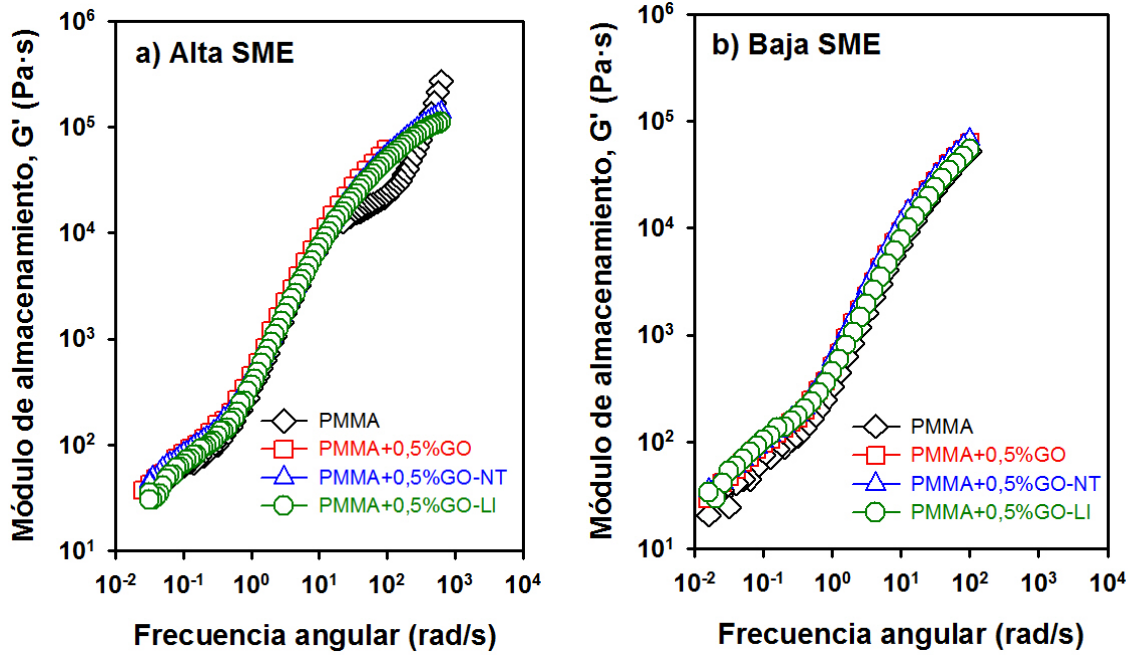


Figura 4.44. Variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) con la frecuencia angular en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME.

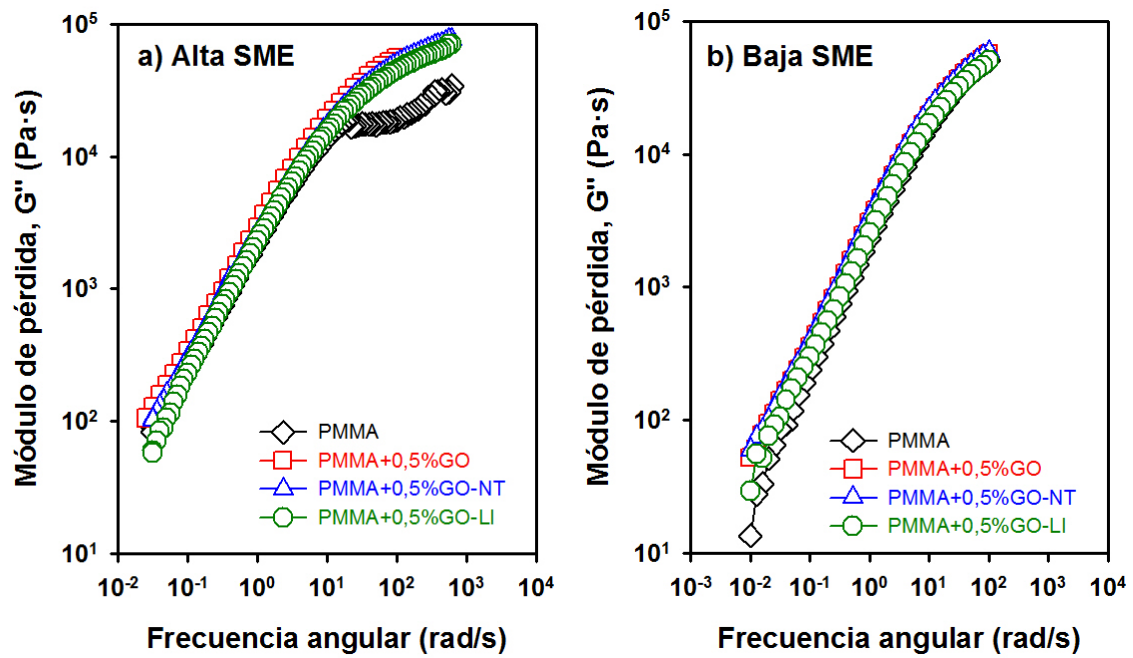


Figura 4.45. Variación del módulo de pérdida ( $G''$ ) con la frecuencia angular en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME.

En la Figura 4.46 se representa la variación de los valores de la viscosidad compleja obtenidos en los ensayos frente al gradiente de cizalla, tras realizar la transformación de Cox-Merz, para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con alta (Figura 4.46.a) y baja (Figura 4.46.b) SME.

Como se puede comprobar, todas las muestras presentan un comportamiento de tipo no-newtoniano ya que la viscosidad se ve reducida al aumentar el gradiente de cizalla, probablemente debido a una orientación al azar de las cadenas moleculares [536]. Conforme se incrementa el gradiente de cizalla se destruyen más interacciones entre las cadenas poliméricas de las que se crean, dando lugar a una degradación de la estructura del polímero. Por otra parte, se puede producir también el desenmarañamiento y alineamiento de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas, siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del polímero (pseudoplasticidad).

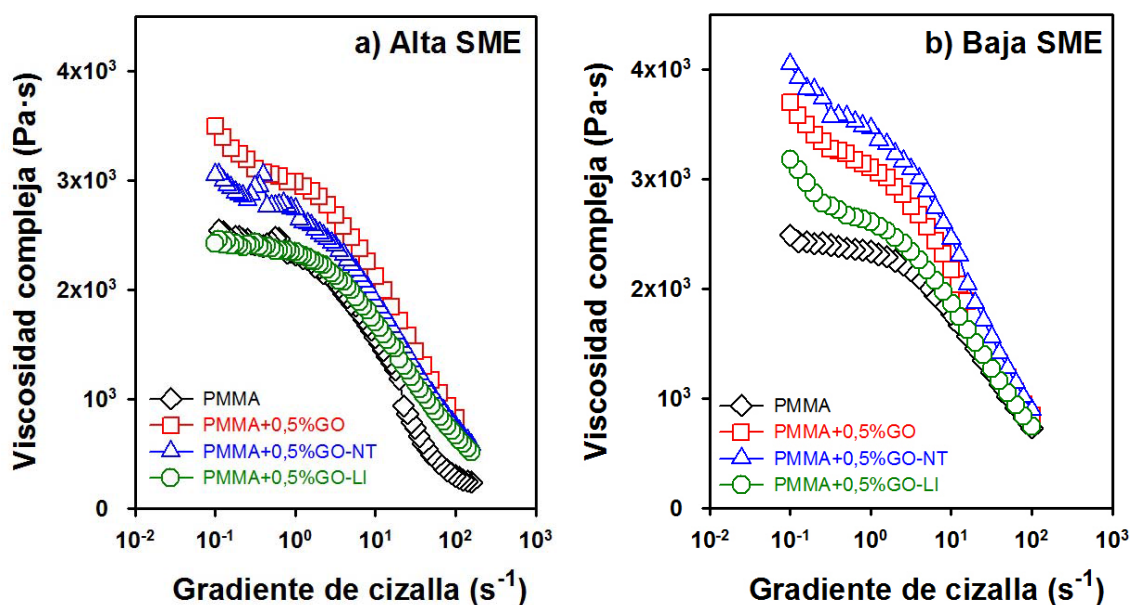


Figura 4.46. Variación de la viscosidad compleja frente al gradiente de cizalla para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados con: a) Alta SME y b) Baja SME.

Comparando ambas figuras se puede observar un claro descenso en la viscosidad de los nanocomposites cuando las muestras son extruidas con alta energía mecánica específica. Estos valores de SME son bastante elevados, lo que puede tener un fuerte impacto sobre la integridad de las cadenas poliméricas y se puede producir cierta degradación del polímero. Sin embargo, esta degradación parece poco probable en este caso debido a la similitud entre los valores encontrados para el PMMA puro procesado a alta y baja SME.

A elevadas frecuencias o gradiente de cizalla, todas las muestras tienden a converger a los valores del PMMA puro, independientemente de la nanofase añadida, ya que en esas condiciones el comportamiento predominante es el de la matriz del polímero. A valores bajos, sí que existe un incremento de la viscosidad al añadir las diferentes nanofases, especialmente en los nanocomposites procesados a baja SME, ya que en estos casos la movilidad de las cadenas sí que se puede ver fácilmente influenciada [537]. Con respecto al PMMA puro, el incremento máximo de la viscosidad que se produce es de un 26,5% para la nanofase híbrida GO-LI, del 48,6% para la nanofase pura GO y del 62,6% en el caso de la nanofase híbrida que contiene los nanotubos de carbono (GO-NT).

Por lo tanto, la diferencia entre los diferentes valores de viscosidad obtenidos para las diferentes nanofases se deberá a la dispersión de dichas nanofases en la matriz polimérica.

Tanto a alta como a baja SME, la nanofase que presenta mejor dispersión es la que está modificada con el líquido iónico. Esto se puede deber a que el líquido iónico se puede adsorber sobre la superficie del óxido de grafeno, mejorando su dispersabilidad. Cuando se aplica una elevada energía mecánica específica en el proceso de extrusión, la presencia de los nanotubos de carbono mejora la dispersabilidad de la nanofase, mientras que en el caso de baja SME, es al contrario.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la caracterización de los distintos nanocomposites mediante microscopía TEM (Apartado 4.5.1.2). En los nanocomposites preparados con las nanofases híbridas (GO-NT y GO-LI), las imágenes obtenidas mediante microscopía TEM indican que, tanto los nanotubos de carbono de pared múltiple como el líquido iónico, contribuyen a la compatibilización entre los nanorrefuerzos y la matriz, reduciendo el tamaño de los agregados y mejorando su dispersión en la matriz polimérica.

## **5. Conclusiones y futuras líneas de trabajo**

---



## 5. Conclusiones y futuras líneas de trabajo

### 5.1. Conclusiones

1. Se han obtenido nuevas nanofases de carbono híbridas mediante la modificación de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple o con líquido iónico. La adición de líquido iónico incrementa la distancia entre las láminas de óxido de grafeno, posiblemente debido a la intercalación de las moléculas de líquido iónico. Así mismo, el líquido iónico incrementa la estabilidad térmica del óxido de grafeno, lo que podría deberse a la interacción entre los grupos polares de la superficie del óxido de grafeno y los iones presentes en el líquido iónico. La presencia de los aditivos en la superficie del óxido de grafeno queda de manifiesto en los análisis de XPS, por la menor concentración de oxígeno y, en el caso del líquido iónico, por la presencia de nitrógeno y flúor. Las nuevas nanofases híbridas se han incorporado a una matriz de polimetilmetacrilato mediante mezcla y extrusión.
2. Se han validado los perfiles de temperatura y los valores de energía mecánica específica en una micro-extrusora de doble husillo corrotante utilizada para la obtención de nuevos nanocomposites de polimetilmetacrilato con óxido de grafeno y con nanofases híbridas.
3. Se ha llevado a cabo la calibración de la alimentación a la micro-extrusora, estableciendo la relación lineal que existe entre el caudal y la velocidad de alimentación para polimetilmetacrilato.
4. Se han determinado las condiciones de procesabilidad del polimetilmetacrilato, estableciendo las combinaciones adecuadas de perfil de temperatura, velocidad del husillo y energía mecánica específica. Así mismo, se han determinado los valores de energía mecánica específica para cada uno de los nuevos nanocomposites.
5. La caracterización de los nuevos nanocomposites pone de manifiesto la influencia de los nanotubos de carbono y del líquido iónico en la dispersión y morfología del óxido de grafeno en la matriz de polimetilmetacrilato. Se ha encontrado que tanto las nanofases añadidas como las condiciones de extrusión influyen en los máximos de difracción de los materiales extruidos.
6. Las propiedades térmicas de los nuevos nanocomposites son similares a las del polímero puro. Las propiedades dinámico-mecánicas, en particular el módulo de almacenamiento, varían en función de las condiciones de procesado. Las variables de proceso tienen mayor incidencia sobre la rigidez de los nanocomposites, especialmente en los preparados con las nanofases híbridas, que sobre el polímero puro.

7. El análisis de varianza de los valores de módulo de almacenamiento pone de manifiesto la influencia estadísticamente significativa de la interacción de segundo orden porcentaje de nanofase-tipo de nanofase y la de tercer orden perfil de temperatura-energía mecánica específica-porcentaje de nanofase. Todos los factores considerados en el diseño de experimentos influyen ligeramente y de forma compleja sobre el módulo de almacenamiento. No existen diferencias estadísticamente significativas en el módulo de pérdida ni en la tangente de pérdidas.
8. El estudio del comportamiento reológico pone de manifiesto la influencia de las condiciones de proceso, ya que la viscosidad disminuye con el incremento de energía mecánica específica. Todas las nanofases añadidas incrementan la viscosidad del polímero a bajos gradientes de cizalla. La nanofase que da lugar a una mejor dispersión es el óxido de grafeno modificado por líquido iónico, mientras que los nanotubos de carbono mejoran la dispersabilidad para el valor más alto de energía mecánica específica.

## **5.2. Futuras líneas de trabajo**

1. A partir de los resultados obtenidos para materiales extruidos, es necesario continuar el estudio aplicando el proceso de inyección en molde con el fin de determinar el efecto de las nanofases sobre las piezas finales, analizando el efecto del flujo de inyección sobre la microestructura y propiedades de las mismas.
2. Realizar la optimización multivariable del conjunto de las propiedades físicas de los nanocomposites considerando como factores la energía mecánica específica y el porcentaje de nanofases, para varias configuraciones de husillo.
3. Finalmente, se aplicarán los nuevos conocimientos adquiridos en el estudio de nanocomposites de polimetilmetacrilato a otras matrices termoplásticas y nanofases dispersas.

## 6. Bibliografía

---

## 6. Bibliografía

1. Friedrich, K. y A.A. Almajid, *Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications*. Applied Composite Materials, 2013. 20(2): p. 107-128.
2. Venugopal, J. y S. Ramakrishna, *Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2005. 125(3): p. 147-157.
3. Zweben, C., *Advanced composites for aerospace applications. A review of current status and future-prospects*. Composites, 1981. 12(4): p. 235-240.
4. Hull, D., *Materiales compuestos*. Editorial Reverté. 1987.
5. Belofsky, H., *Plastics: Product Desing and Process Engineering*. Hanser Publishers ed. 1995.
6. Osswald, T.A., *Materials Science of Polymers for Engineers*. Hanser Publishers ed. 2003.
7. *Engineered materials handbook*. Vol II: Engineering plastics, ASM International ed. 1998.
8. Edwards, D.C., *Polymer-filler interactions in rubber reinforcement*. Journal of Materials Science, 1990. 25(10): p. 4175-4185.
9. Fornes, T.D. y D.R. Paul, *Modeling properties of nylon 6/ clay nanocomposites using composite theories*. Polymer, 2003. 44(17): p. 4993-5013.
10. *Metrology and Standardization for Nanotechnology: Protocols and Industrial Innovations. Part 4: Nanostructured Materials*. Mansfield. E., Kaiser, D.L., Fujita, D y Van de Voorde, M. (Eds). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2017.
11. Hosokawa, M., et al., *Nanoparticle Technology Handbook*. 1<sup>st</sup> Edition. Elsevier Science. 2007.
12. Coleman, J.N., et al., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 2006. 44(9): p. 1624-1652.
13. Lin, B., et al., *Electrical, rheological, and mechanical properties of polystyrene/copper nanowire nanocomposites*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007. 46(8): p. 2481-2487.
14. Okada, A. y A. Usuki, *Twenty years of polymer-clay nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2006. 291(12): p. 1449-1476.
15. Fasolino, A., J.H. Los y M.I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*. Nature Materials, 2007. 6(11): p. 858-861.
16. Liu, Y., A. Wang y R. Claus, *Molecular self-assembly of TiO<sub>2</sub>/polymer nanocomposite films*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. 101(8): p. 1385-1388.
17. Huang, J.C., et al., *Polyimide/POSS nanocomposites: Interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties*. Polymer, 2003. 44(16): p. 4491-4499.
18. Tjong, S.C., *Polymer Composites with Graphene Nanofillers: Electrical Properties and Applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. 14(2): p. 1154-1168.
19. Yang, C.L., et al., *Polymer nanocomposites for energy storage, energy saving, and anticorrosion*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. 3(29): p. 14929-14941.
20. Silvestre, J., N. Silvestre y J. de Brito, *Polymer nanocomposites for structural applications: Recent trends and new perspectives*. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2016. 23(11): p. 1263-1277.
21. Mago, G., et al., *Polymer Nanocomposite Processing, Characterization, and Applications*. Journal of Nanomaterials, Article number: 325807, 2010.
22. Baekeland, L.H., *The synthesis, constitution, and uses of bakelite*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry-Us, 1909. 1: p. 149-161.
23. Chen, Y.L., et al., *Carbon Nanotube Reinforced Composites: The Smaller Diameter, the Higher Fracture Toughness?*. Journal of Applied Mechanics-Transactions of the ASME, 2015. 82(8). Artículo número: 081009.

24. Idumah, C.I. y A. Hassan, *Emerging trends in graphene carbon based polymer nanocomposites and applications*. Reviews in Chemical Engineering, 2016. 32(2): p. 223-264.
25. Roy, N., R. Sengupta y A.K. Bhowmick, *Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2012. 37(6): p. 781-819.
26. Paul, D.R. y L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. 49(15): p. 3187-3204.
27. Mittal, G., et al., *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 21: p. 11-25.
28. Jabeen, S., et al., *A Review on Polymeric Nanocomposites of Nanodiamond, Carbon Nanotube, and Nanobifiller: Structure, Preparation and Properties*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015. 54(13): p. 1379-1409.
29. Chen, W.J., et al., *Effects of carbon nanofillers on enhancement of polymer composites*. Journal of Applied Physics, 2012. 112(7). Artículo número: 074302.
30. Park, S., et al., *Electrical properties of MWCNT-based composites with size-controllable catalyst supporters*. Synthetic Metals, 2016. 217: p. 1-6.
31. Tiwari, S.K., et al., *Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2016. 41(4): p. 257-317.
32. Bhattacharya, M., *Polymer Nanocomposites-A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers*. Materials, 2016. 9(4). Artículo número: 262.
33. Compton, O.C. y S.T. Nguyen, *Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials*. Small, 2010. 6(6): p. 711-723.
34. Du, J. y H.-M. Cheng, *The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012. 213(10-11): p. 1060-1077.
35. Marchesan, S. y M. Prato, *Nanomaterials for (Nano)medicine*. ACS Medicinal Chemistry Letters, 2013. 4(2): p. 147-149.
36. Bystrzejewska-Piotrowska, G., J. Golimowski y P.L. Urban, *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*. Waste Management, 2009. 29(9): p. 2587-2595.
37. Zweek, A., et al., *Nanotechnology in Germany: from forecasting to technological assessment to sustainability studies*. Journal of Cleaner Production, 2008. 16(8-9): p. 977-987.
38. Pribula, A., *The Elements, Their Origin, Abundance and Distribution (Cox, P.A.)*, Journal of Chemical Education, 1991. 68 (4): p. A112.
39. Mauter, M.S. y M. Elimelech, *Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials*. Environmental Science & Technology, 2008. 42(16): p. 5843-5859.
40. Ajayan, P.M., *Nanotubes from carbon*. Chemical Reviews, 1999. 99(7): p. 1787-1799.
41. *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications*. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. y Avouris, P. Eds., Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2001.
42. Endo, M., Iijima, S. y Dresselhaus, M.S. *Carbon nanotubes*. 1<sup>st</sup> Edition. Elsevier Ltd. 1996.
43. Ma, Peng-Cheng y Kim, Jang-Kyo., *Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement*. 1<sup>st</sup> Edition, CRC Press; Taylor & Francis Group, 2017.
44. Saito, R., Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London. 1998.
45. Radushkevich, L.V. y Lukyanovich, V.M., *O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zheleznom kontakte*. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1952. 26: p. 88-95.
46. Oberlin, A., M. Endo y T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, 1976. 32(3): p. 335-349.
47. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. 354(6348): p. 56-58.
48. Bethune, D.S., et al., *Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls*. Nature, 1993. 363(6430): p. 605-607.

49. Iijima, S. y T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. 364(6439): p. 737-737.
50. Lebedkin, S., et al., *Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization*. Carbon, 2002. 40(3): p. 417-423.
51. Dailly, A., et al., *Purification of carbon single-wall nanotubes by potassium intercalation and exfoliation*. Applied Physics A, 2005. 80(4): p. 717-722.
52. Grogan, E., et al., *Purification and isolation of SWNTs*. Carbon, 2004. 42(5-6): p. 1031-1035.
53. Moon, J.M., et al., *High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. 105(24): p. 5677-5681.
54. Salvat-Delmotte, J.P. y A. Rubio, *Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners*. Carbon, 2002. 40(10): p. 1729-1734.
55. Sinnott, S.B., et al., *Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations*. Carbon, 1999. 37(2): p. 347-347.
56. Gao, G.H., T. Cagin y W.A. Goddard, *Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes*. Nanotechnology, 1998. 9(3): p. 184-191.
57. Hernandez, E., et al., *Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes*. Physical Review Letters, 1998. 80(20): p. 4502-4505.
58. Pang, L.S.K., J.D. Saxby y S.P. Chatfield, *Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry, 1993. 97(27): p. 6941-6942.
59. Thostenson, E.T., C.Y. Li y T.W. Chou, *Nanocomposites in context*. Composites Science and Technology, 2005. 65(3-4): p. 491-516.
60. Saito, R., et al., *Electronic-structure of graphene tubules based on C-60*. Physical Review B, 1992. 46(3): p. 1804-1811.
61. Sun, X.M., et al., *Developing Polymer Composite Materials: Carbon Nanotubes or Graphene?* Advanced Materials, 2013. 25(37): p. 5153-5176.
62. Vijayaragharan, A., *Graphene – Properties and Characterization*. Handbook of Nanomaterials, Vajtai R. (Ed). Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, 2013, p. 39-82.
63. Allen, M.J., V.C. Tung y R.B. Kaner, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. Chemical Reviews, 2010. 110(1): p. 132-145.
64. Avouris, P. y C. Dimitrakopoulos, *Graphene: synthesis and applications*. Materials Today, 2012. 15(3): p. 86-97.
65. Geim, A.K. y K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. 6(3): p. 183-191.
66. Randviir, E.P., D.A.C. Brownson y C.E. Banks, *A decade of graphene research: production, applications and outlook*. Materials Today, 2014. 17(9): p. 426-432.
67. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. 56(8): p. 1178-1271.
68. Soldano, C., A. Mahmood y E. Dujardin, *Production, properties and potential of graphene*. Carbon, 2010. 48(8): p. 2127-2150.
69. Sur, U.K., *Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science*. International Journal of Electrochemistry, 2012. 2012. Article ID237689, 12 pages.
70. Bonaccorso, F., et al., *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials Today, 2012. 15(12): p. 564-589.
71. Lee, J., et al., *Embedded-gate graphene transistors for high-mobility detachable flexible nanoelectronics*. Applied Physics Letters, 2012. 100(15): p. 152104.
72. Bolotin, K.I., et al., *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 2008. 146(9-10): p. 351-355.
73. Chen, H., et al., *Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper*. Advanced Materials, 2008. 20(18): p. 3557-3561.

74. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. 321(5887): p. 385-388.
75. Stankovich, S., et al., *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. 442(7100): p. 282-286.
76. Balandin, A.A., et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters, 2008. 8(3): p. 902-907.
77. Nair, R.R., et al., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science, 2008. 320(5881): p. 1308-1308.
78. Chae, H.K., et al., *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. Nature, 2004. 427(6974): p. 523-527.
79. Bunch, J.S., et al., *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*. Nano Letters, 2008. 8(8): p. 2458-2462.
80. Papageorgiou, D.G., I.A. Kinloch y R.J. Young, *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2017. 90(Supplement C): p. 75-127.
81. Potts, J.R., et al., *Graphene-based polymer nanocomposites*. Polymer, 2011. 52(1): p. 5-25.
82. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. 306(5696): p. 666-669.
83. Kochmann, S., T. Hirsch y O.S. Wolfbeis, *Graphenes in chemical sensors and biosensors*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2012. 39: p. 87-113.
84. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications*. Advanced Materials, 2010. 22(35): p. 3906-3924.
85. Wang, X., et al., *Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD*. Chemical Vapor Deposition, 2009. 15(1-3): p. 53-56.
86. Xu, S.C., et al., *Direct synthesis of graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by chemical vapor deposition*. Crystengcomm, 2013. 15(10): p. 1840-1844.
87. Li, N., et al., *Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method*. Carbon, 2010. 48(1): p. 255-259.
88. Subrahmanyam, K.S., et al., *Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(11): p. 4257-4259.
89. de Heer, W.A., et al., *Epitaxial graphene*. Solid State Communications, 2007. 143(1-2): p. 92-100.
90. Rollings, E., et al., *Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. 67(9-10): p. 2172-2177.
91. Hirsch, A., *Unzipping Carbon Nanotubes: A Peeling Method for the Formation of Graphene Nanoribbons*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. 48(36): p. 6594-6596.
92. Kosynkin, D.V., et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, 2009. 458: p. 872-876.
93. Mohammadi, S., et al., *Graphene formation by unzipping carbon nanotubes using a sequential plasma assisted processing*. Carbon, 2013. 52: p. 451-463.
94. Chen, D., L. Tang y J. Li, *Graphene-based materials in electrochemistry*. Chemical Society Reviews, 2010. 39(8): p. 3157-3180.
95. Jiao, L., et al., *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes*. Nature, 2009. 458(7240): p. 877-880.
96. Park, S., et al., *Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide*. Carbon, 2011. 49(9): p. 3019-3023.
97. Raccichini, R., et al., *The role of graphene for electrochemical energy storage*. Nature Materials, 2015. 14(3): p. 271-279.
98. Berger, C., et al., *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science, 2006. 312(5777): p. 1191-1196.

99. Dasari, B.L., et al., *Graphene and derivatives - Synthesis techniques, properties and their energy applications*. Energy, 2017. 140: p. 766-778.
100. Pastrana-Martínez, L.M., Morales-Torres, S.; Figueiredo, J.L.; Faria, J.L. y Silva, A.M. *Graphene Derivates in Photocatalysis*. In *Graphene-based Energy Devices*, A.R. bin Mohd Yusoff (Ed.), 2015.
101. Quan, Q., et al., *Graphene and its derivatives as versatile templates for materials synthesis and functional applications*. Nanoscale, 2017. 9(7): p. 2398-2416.
102. Sturala, J., et al., *Chemistry of Graphene Derivatives: Synthesis, Applications, and Perspectives*. Chemistry – A European Journal, 2018. 24(23): p. 5992-6006.
103. Sun, J., et al., *A New Graphene Derivative: Hydroxylated Graphene with Excellent Biocompatibility*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(16): p. 10226-10233.
104. Wan, W., et al., *Graphene Derivatives: Synthesis and Applications*. Progress in Chemistry, 2011. 23(9): p. 1883-1891.
105. Park, S. y R.S. Ruoff, *Chemical methods for the production of graphenes*. Nature Nanotechnology, 2009. 4(4): p. 217-224.
106. Chen, F., et al., *Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. 768: p. 18-26.
107. Primo, A., et al., *From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates*. Chemical Communications, 2012. 48(74): p. 9254-9256.
108. Wang, Z., et al., *Large-Scale and Controllable Synthesis of Graphene Quantum Dots from Rice Husk Biomass: A Comprehensive Utilization Strategy*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(2): p. 1434-1439.
109. Hansora, D.P., N.G. Shimpi y S. Mishra, *Graphite to Graphene via Graphene Oxide: An Overview on Synthesis, Properties, and Applications*. JOM, 2015. 67(12): p. 2855-2868.
110. Ahmad, H., M.Z. Fan y D. Hui, *Graphene oxide incorporated functional materials: A review*. Composites Part B-Engineering, 2018. 145: p. 270-280.
111. Hummers, W.S. y R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. 80(6): p. 1339-1339.
112. Tripathi, S.N., et al., *Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization*. Journal of Materials Science, 2013. 48(18): p. 6223-6232.
113. Chen, D., H. Feng y J. Li, *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*. Chemical Reviews, 2012. 112(11): p. 6027-6053.
114. Chua, C.K. y M. Pumera, *Covalent chemistry on graphene*. Chemical Society Reviews, 2013. 42(8): p. 3222-3233.
115. Chua, C.K., Z. Sofer y M. Pumera, *Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition*. Chemistry-A European Journal, 2012. 18(42): p. 13453-13459.
116. Haubner, K., et al., *The Route to Functional Graphene Oxide*. Chemphyschem, 2010. 11(10): p. 2131-2139.
117. Parades, J.I., et al., *Graphene oxide dispersions in organic solvents*. Langmuir, 2008. 24(19): p. 10560-10564.
118. Pei, S. y H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*. Carbon, 2012. 50(9): p. 3210-3228.
119. Krishnamoorthy, K., et al., *The Chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. Carbon, 2013. 53: p. 38-49.
120. Wang, G., et al., *Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112(22): p. 8192-8195.
121. Dubin, S., et al., *A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*. ACS Nano, 2010. 4(7): p. 3845-3852.



122. Krishnamoorthy, K., G.S. Kim y S.J. Kim, *Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization*. Ultrasonics Sonochemistry, 2013. 20(2): p. 644-649.
123. Shen, J.F., et al., *Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets*. Chemistry of Materials, 2009. 21(15): p. 3514-3520.
124. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. 45(7): p. 1558-1565.
125. McAllister, M.J., et al., *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chemistry of Materials, 2007. 19(18): p. 4396-4404.
126. Schniepp, H.C., et al., *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(17): p. 8535-8539.
127. Steurer, P., et al., *Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide*. Macromolecular Rapid Communications, 2009. 30(4-5): p. 316-327.
128. Aksay, I.A., Korkut, S. y Prudhomme, R. K., *Functionalized graphene sheets useful in polymer composite and resin have specific carbon to oxygen molar ratio*. Patent Number: WO2009134492-A2. 2009.
129. Stankovich, S., et al., *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*. Journal of Materials Chemistry, 2006. 16(2): p. 155-158.
130. Li, X., et al., *Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films*. Nature Nanotechnology, 2008. 3(9): p. 538-542.
131. Deetlefs, M., M. Faselow y K.R. Seddon, *Ionic liquids: the view from Mount Improbable*. RSC Advances, 2016. 6(6): p. 4280-4288.
132. Wilkes, J.S. y M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1992(13): p. 965-967.
133. Cooper, E.I. y O'Sullivan, E. J. M., *New, stable, ambient-temperature molten salts*. 8<sup>th</sup> International Symposium on Molten Salts. Proceedings Electrochemical Society PV, 1992. 92-16: p. 386-396.
134. Patel, D.D. y J.M. Lee, *Applications of ionic liquids*. Chemical Record, 2012. 12(3): p. 329-355.
135. Torimoto, T., et al., *New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids*. Advanced Materials, 2010. 22(11): p. 1196-1221.
136. Anastas, P. y N. Eghbali, *Green Chemistry: Principles and Practice*. Chemical Society Reviews, 2010. 39(1): p. 301-312.
137. Anastas, P.T. y J.B. Zimmerman, *Design through the 12 principles of green engineering*. Environmental Science & Technology, 2003. 37(5): p. 94A-101A.
138. Kronberger, M., et al., *How anion and cation species influence the tribology of a green lubricant based on ionic liquids*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J- Journal of Engineering Tribology, 2012. 226(J11): p. 933-951.
139. Bermudez, M.D., et al., *Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids*. Molecules, 2009. 14(8): p. 2888-2908.
140. Zhao, H., *Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids*. Chemical Engineering Communications, 2006. 193(12): p. 1660-1677.
141. Palacio, M. y B. Bhushan, *A Review of Ionic Liquids for Green Molecular Lubrication in Nanotechnology*. Tribology Letters, 2010. 40(2): p. 247-268.
142. Zhou, F., Y.M. Liang y W.M. Liu, *Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications*. Chemical Society Reviews, 2009. 38(9): p. 2590-2599.
143. Dupont, J., *On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2004. 15(3): p. 341-350.

144. Hunt, P.A., C.R. Ashworth y R.P. Matthews, *Hydrogen bonding in ionic liquids*. Chemical Society Reviews, 2015. 44(5): p. 1257-1288.
145. Battez, A.H., et al., *Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contacts*. Wear, 2009. 266(11-12): p. 1224-1228.
146. Jimenez, A.E. y M.D. Bermudez, *Ionic Liquids as Lubricants of Titanium-Steel Contact*. Tribology Letters, 2009. 33(2): p. 111-126.
147. Kaldonski, T.J. y T. Kaldonski, *Lubricity and surface properties of selected imidazolium based ionic liquids*. BALTRIB 2009: V International Conference, Proceedings, ed. J. Padgurskas, R. Rukuiza y V. Jankauskas. 2009. p. 21-+.
148. Minami, I., *Ionic Liquids in Tribology*. Molecules, 2009. 14(6): p. 2286-2305.
149. Qu, J., et al., *Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications*. Tribology Letters, 2009. 35(3): p. 181-189.
150. Sanes, J., et al., *Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions*. Tribology Letters, 2006. 21(2): p. 121-133.
151. Maton, C., N. De Vos y C.V. Stevens, *Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools*. Chemical Society Reviews, 2013. 42(13): p. 5963-5977.
152. Alvarez, V.H., et al., *Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate plus (water, methanol, or ethanol)}*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2011. 43(7): p. 997-1010.
153. Mattedi, S., et al., *High pressure CO<sub>2</sub> solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids*. Journal of Supercritical Fluids, 2011. 56(3): p. 224-230.
154. Mattedi, S., M. Martin-Pastor y M. Iglesias, *Structural and Aggregation Study of Protic Ionic Liquids*, in *International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science*, M.H. Aslan, et al., Editors. 2011. p. 154-158.
155. Peric, B., et al., *Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011. 30(12): p. 2802-2809.
156. Peric, B., et al., *(Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids*. Journal of Hazardous Materials, 2013. 261: p. 99-105.
157. Greaves, T.L. y C.J. Drummond, *Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications*. Chemical Reviews, 2015. 115(20): p. 11379-11448.
158. Kulhavy, J., et al., *Influence of temperature on thermodynamics of protic ionic liquid 2-hydroxy diethylammonium dilactate (2-HDEAL) + short hydroxylic solvents*. Journal of Molecular Liquids, 2016. 213: p. 92-106.
159. Iglesias, M., et al., *Bronsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations*. Chemical Engineering Journal, 2010. 162(2): p. 802-808.
160. Espinosa, T., et al., *Ultra-Low Friction with a Protic Ionic Liquid Boundary Film at the Water-Lubricated Sapphire-Stainless Steel Interface*. Tribology Letters, 2014. 53(1): p. 1-9.
161. Zhao, Q., et al., *Tribological behaviour of protic ionic liquids with ammonium salts modified LABSA as lubricants and additives*. Lubrication Science, 2013. 25(3): p. 217-230.
162. Bermudez, M.D., et al., *Tribological performance and surface interactions of new ionic nanofluids and nanomaterials*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2012. 244: p. 205-COLL.
163. Jordan, A. y N. Gathergood, *Biodegradation of ionic liquids - a critical review*. Chemical Society Reviews, 2015. 44(22): p. 8200-8237.
164. Ghandi, K., *A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications*. Green and Sustainable Chemistry, 2014. 4: p. 44-53.
165. Chiappe, C. y C.S. Pomelli, *Point-Functionalization of Ionic Liquids: An Overview of Synthesis and Applications*. European Journal of Organic Chemistry, 2014(28): p. 6120-6139.

166. Gauchot, V., W. Kroutil y A.R. Schmitzer, *Highly Recyclable Chemo-/Biocatalyzed Cascade Reactions with Ionic Liquids: One-Pot Synthesis of Chiral Biaryl Alcohols*. Chemistry-A European Journal, 2010. 16(23): p. 6748-6751.
167. Singh, R., et al., *Ionic liquids: A versatile medium for palladium-catalyzed reactions*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. 19(3): p. 357-379.
168. Gomez-Ramirez, A., et al., *Stability of magnetorheological fluids in ionic liquids*. Smart Materials and Structures, 2011. 20(4). Artículo número: 045001.
169. Bonhote, P., et al., *Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*. Inorganic Chemistry, 1996. 35(5): p. 1168-1178.
170. Abbott, A.P. y K.J. McKenzie, *Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. 8(37): p. 4265-4279.
171. Migowski, P. y J. Dupont, *Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids*. Chemistry-A European Journal, 2007. 13(1): p. 32-39.
172. Lu, W., et al., *Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electrochemical devices*. Science, 2002. 297(5583): p. 983-987.
173. Reddy, R.G., et al., *Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media*. High Temperature Materials and Processes, 2003. 22(2): p. 87-94.
174. Xin, B.W. y J.C. Hao, *Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces*. Chemical Society Reviews, 2014. 43(20): p. 7171-7187.
175. Rahman, M., H.W. Shoff y C.S. Brazel, *Ionic Liquids as Alternative Plasticizers for Poly(vinyl chloride): Flexibility and Stability in Thermal, Leaching, and UV Environments*, in *Ionic Liquids in Polymer Systems*. 2005, ACS Symposium Series, Vol 913, Cap. 7: p. 103-118.
176. Luczak, J., et al., *Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. 329(3): p. 125-133.
177. Pernak, J., K. Sobaszekiewicz e I. Mirska, *Anti-microbial activities of ionic liquids*. Green Chemistry, 2003. 5(1): p. 52-56.
178. Jimenez, A.E. y M.D. Bermudez, *Advanced lubricants based on ionic liquids*. Tribology Research Advances, ed. J.P. Davim. 2009. p. 61-78.
179. Chetan, S. Ghosh y P.V. Rao, *Application of sustainable techniques in metal cutting for enhanced machinability: a review*. Journal of Cleaner Production, 2015. 100: p. 17-34.
180. Yoon, H.S., et al., *Towards greener machine tools - A review on energy saving strategies and technologies*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015. 48: p. 870-891.
181. Aviles, M.D., et al., *Ionanocarbon Lubricants. The Combination of Ionic Liquids and Carbon Nanophases in Tribology*. Lubricants, 2017. 5(2). Artículo número: 14.
182. Carrión, F.J., et al., *New single-walled carbon nanotubes-ionic liquid lubricant. Application to polycarbonate-stainless steel sliding contact*. Tribology Letters, 2011. 41(1): p. 199-207.
183. Fukushima, T. y T. Aida, *Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes*. Chemistry-A European Journal, 2007. 13(18): p. 5048-5058.
184. Fukushima, T., et al., *Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes*. Science, 2003. 300(5628): p. 2072-2074.
185. Sanes, J., et al., *Synergy between graphene and ionic liquid lubricant additives*. Tribology International, 2017. 116: p. 371-382.
186. Saurín, N., et al., *Carbon nanophases in ordered nanofluid lubricants*. Wear, 2017. 376-377: p. 747-755.
187. Saurin, N., J. Sanes y M.D. Bermudez, *New graphene/ionic liquid nanolubricants*. Materials Today-Proceedings, 2016. 3: p. S227-S232.
188. Wang, B.G., et al., *Rheological and Tribological Properties of Ionic Liquid-Based Nanofluids Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(19): p. 8749-8754.

189. Yu, B., et al., *A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids*. Materials Letters, 2008. 62(17-18): p. 2967-2969.
190. Carrion, F.J., et al., *Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics*. Composites Science and Technology, 2010. 70(15): p. 2160-2167.
191. Espejo, C., F.J. Carrion y M.D. Bermudez, *Scratch Resistance of New Polystyrene Nanocomposites with Ionic Liquid-Modified Multi-walled Carbon Nanotubes*. Tribology Letters, 2013. 52(2): p. 271-285.
192. Sanes, J., et al., *Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites*. Composites Part B-Engineering, 2016. 105: p. 149-159.
193. Saurin, N., et al., *Self-healing of abrasion damage on epoxy resin controlled by ionic liquid*. RSC Advances, 2016. 6(43): p. 37258-37264.
194. Poh, H.L., et al., *Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties*. Nanoscale, 2012. 4(11): p. 3515-3522.
195. Choi, S.E., *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles* IL (United States): Argonne National Lab, 1995: p. 99-105.
196. *Graphene: Synthesis, Properties and Phenomena*, First Edition. C. N. R. Rao y A. K. Sood (Eds). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2013.
197. Park, S.D., et al., *Effects of nanofluids containing graphene/graphene-oxide nanosheets on critical heat flux*. Applied Physics Letters, 2010. 97(2). Artículo número: 023103.
198. Moghaddam, M.B., et al., *Preparation, characterization, and rheological properties of graphene-glycerol nanofluids*. Chemical Engineering Journal, 2013. 231: p. 365-372.
199. Yu, W., H.Q. Xie y D. Bao, *Enhanced thermal conductivities of nanofluids containing graphene oxide nanosheets*. Nanotechnology, 2010. 21(5). Artículo número: 055705.
200. Mehrali, M., et al., *Investigation of thermal conductivity and rheological properties of nanofluids containing graphene nanoplatelets*. Nanoscale Research Letters, 2014. 9. Artículo número: 15.
201. Rasheed, A.K., et al., *Graphene based nanofluids and nanolubricants - Review of recent developments*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016. 63: p. 346-362.
202. Sadeghinezhad, E., et al., *A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications*. Energy Conversion and Management, 2016. 111: p. 466-487.
203. Wang, B.G., et al., *Gold-ionic liquid nanofluids with preferably tribological properties and thermal conductivity*. Nanoscale Research Letters, 2011. 6. Artículo número: 259.
204. Swadzba-Kwasny, M., et al., *Facile in situ synthesis of nanofluids based on ionic liquids and copper oxide clusters and nanoparticles*. Dalton Transactions, 2012. 41(1): p. 219-227.
205. Bridges, N.J., A.E. Visser y E.B. Fox, *Potential of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) as Advanced Heat-Transfer Fluids*. Energy & Fuels, 2011. 25(10): p. 4862-4864.
206. de Castro, C.A.N., et al., *Thermal Properties of Ionic Liquids and IoNanofluids of Imidazolium and Pyrrolidinium Liquids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010. 55(2): p. 653-661.
207. Liu, J., et al., *A combined numerical and experimental study on graphene/ ionic liquid nanofluid based direct absorption solar collector*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. 136: p. 177-186.
208. Zhang, S.G., et al., *Beyond solvents and electrolytes: Ionic liquids-based advanced functional materials*. Progress in Materials Science, 2016. 77: p. 80-124.
209. Bari, R., et al., *Direct exfoliation of graphene in ionic liquids with aromatic groups*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 463: p. 63-69.

210. Yu, W., et al., *Significant thermal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets*. Physics Letters A, 2011. 375(10): p. 1323-1328.
211. Zhou, M.Z., et al., *Analysis of factors influencing thermal conductivity and viscosity in different kinds of surfactant solutions*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2012. 36: p. 22-29.
212. Baby, T.T. y S. Ramaprabhva, *Investigation of thermal and electrical conductivity of graphene based nanofluids*. Journal of Applied Physics, 2010. 108(12). Artículo número: 124308.
213. Lu, J., et al., *One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids*. ACS Nano, 2009. 3(8): p. 2367-2375.
214. Wang, F., et al., *Surfactant-free ionic liquid-based nanofluids with remarkable thermal conductivity enhancement at very low loading of graphene*. Nanoscale Research Letters, 2012. 7. Artículo número: 314.
215. Punetha, V.D., et al., *Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene*. Progress in Polymer Science, 2017. 67: p. 1-47.
216. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(7): p. 837-867.
217. Bellunato, A., et al., *Chemistry at the Edge of Graphene*. Chemphyschem, 2016. 17(6): p. 785-801.
218. Casiraghi, C., et al., *Raman Spectroscopy of Graphene Edges*. Nano Letters, 2009. 9(4): p. 1433-1441.
219. Shamaila, S., A.K.L. Sajjad y A. Iqbal, *Modifications in development of graphene oxide synthetic routes*. Chemical Engineering Journal, 2016. 294: p. 458-477.
220. Spitalsky, Z., M. Danko y J. Mosnacek, *Preparation of Functionalized Graphene Sheets*. Current Organic Chemistry, 2011. 15(8): p. 1133-1150.
221. Bose, S., R.A. Khare y P. Moldenaers, *Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review*. Polymer, 2010. 51(5): p. 975-993.
222. Liang, L.Y., et al., *High-efficiency dispersion and sorting of single-walled carbon nanotubes via non-covalent interactions*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. 5(44): p. 11339-11368.
223. Tkalya, E.E., et al., *The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012. 17(4): p. 225-231.
224. Gong, X.Y., et al., *Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites*. Chemistry of Materials, 2000. 12(4): p. 1049-1052.
225. Zhang, X.F., et al., *Poly(vinyl alcohol)/SWNT composite film*. Nano Letters, 2003. 3(9): p. 1285-1288.
226. Gong, X., et al., *Effect of  $\pi$ - $\pi$  plus Stacking on the Layering of Ionic Liquids Confined to an Amorphous Carbon Surface*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. 7(13): p. 7078-7081.
227. Sanes, J., F.J. Carrión y M.D. Bermúdez, *ZnO-ionic liquid nanostructures*. Applied Surface Science, 2009. 255(9): p. 4859-4862.
228. Abo-Hamad, A., et al., *Ionic Liquid-Carbon Nanomaterial Hybrids for Electrochemical Sensor Applications: a Review*. Electrochimica Acta, 2016. 193: p. 321-343.
229. Peng, R.G., et al., *Progress in Imidazolium Ionic Liquids Assisted Fabrication of Carbon Nanotube and Graphene Polymer Composites*. Polymers, 2013. 5(2): p. 847-872.
230. Price, B.K., J.L. Hudson y J.M. Tour, *Green chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in ionic liquids*. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(42): p. 14867-14870.

231. Shamsuri, A.A. y R. Daik, *Applications of ionic liquids and their mixtures for preparation of advanced polymer blends and composites: A short review*. Reviews on Advanced Materials Science, 2015. 40(1): p. 45-59.
232. Tunckol, M., J. Durand y P. Serp, *Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids*. Carbon, 2012. 50(12): p. 4303-4334.
233. Polo-Luque, M.L., B.M. Simonet y M. Valcarcel, *Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2013. 47: p. 99-110.
234. Bellayer, S., et al., *Preparation of homogeneously dispersed multivalled carbon nanotube/polystyrene nanocomposites via melt extrusion using trialkyl imidazolium compatibilizer*. Advanced Functional Materials, 2005. 15(6): p. 910-916.
235. Liu, L., et al., *The poly(urethane-ionic liquid)/multi-walled carbon nanotubes composites*. Composites Science and Technology, 2010. 70(12): p. 1697-1703.
236. Zhao, L., et al., *Multifunctional role of an ionic liquid in melt-blended poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites*. Nanotechnology, 2012. 23(25). Artículo número: 255702.
237. Song, H., et al., *From Filter Paper to Functional Actuator by Poly(Ionic Liquid)-Modified Graphene Oxide*. Advanced Materials Interfaces, 2016. 3(12). Artículo número: 1500743.
238. Wang, Z., et al., *An ionic liquid-modified graphene based molecular imprinting electrochemical sensor for sensitive detection of bovine hemoglobin*. Biosensors & Bioelectronics, 2014. 61: p. 391-396.
239. Lee, J.-S., et al., *Ionic liquid modified graphene nanosheets anchoring manganese oxide nanoparticles as efficient electrocatalysts for Zn-air batteries*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(10): p. 4148-4154.
240. Yang, H.F., et al., *Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid*. Chemical Communications, 2009(26): p. 3880-3882.
241. Kerscher, B., et al., *Treelike Polymeric Ionic Liquids Grafted onto Graphene Nanosheets*. Macromolecules, 2013. 46(11): p. 4395-4402.
242. Liu, N., et al., *One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite*. Advanced Functional Materials, 2008. 18(10): p. 1518-1525.
243. Kim, T.Y., et al., *High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes*. ACS Nano, 2011. 5(1): p. 436-442.
244. Nuvoli, D., et al., *High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid*. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(10): p. 3428-3431.
245. Khare, V., et al., *Graphene-Ionic Liquid Based Hybrid Nanomaterials as Novel Lubricant for Low Friction and Wear*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. 5(10): p. 4063-4075.
246. Wang, X.Q., et al., *Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids*. Chemical Communications, 2010. 46(25): p. 4487-4489.
247. Fan, X.Q. y L.P. Wang, *High-performance lubricant additives based on modified graphene oxide by ionic liquids*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. 452: p. 98-108.
248. Zhou, X.S., et al., *Dispersion of graphene sheets in ionic liquid bmim PF6 stabilized by an ionic liquid polymer*. Chemical Communications, 2010. 46(3): p. 386-388.
249. Wu, W., et al., *Intercalating ionic liquid in graphene oxide to create efficient and stable anhydrous proton transfer highways for polymer electrolyte membrane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. 42(16): p. 11400-11410.

250. Yu, Y.-H., et al., *High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties*. Polymer Chemistry, 2014. 5(2): p. 535-550.
251. Alvarez, V.H., et al., *Bronsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010. 55(2): p. 625-632.
252. Loh, K.P., et al., *The chemistry of graphene*. Journal of Materials Chemistry, 2010. 20(12): p. 2277-2289.
253. Tang, L.C., et al., *The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites*. Carbon, 2013. 60: p. 16-27.
254. Ramanathan, T., et al., *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*. Nature Nanotechnology, 2008. 3(6): p. 327-331.
255. Kim, H., A.A. Abdala y C.W. MacOsco, *Graphene/polymer nanocomposites*. Macromolecules, 2010. 43(16): p. 6515-6530.
256. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(11): p. 1350-1375.
257. Verdejo, R., et al., *Graphene filled polymer nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(10): p. 3301-3310.
258. Huang, X., et al., *Graphene-based composites*. Chemical Society Reviews, 2012. 41(2): p. 666-686.
259. Sanes, J., F.J. Carrión y M.D. Bermúdez, *Effect of the addition of room temperature ionic liquid and ZnO nanoparticles on the wear and scratch resistance of epoxy resin*. Wear, 2010. 268(11-12): p. 1295-1302.
260. Mittal, V. y A.U. Chaudhry, *Polymer - Graphene Nanocomposites: Effect of Polymer Matrix and Filler Amount on Properties*. Macromolecular Materials and Engineering, 2015. 300(5): p. 510-521.
261. Salavagione, H.J., M.A. Gómez y G. Martínez, *Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol)*. Macromolecules, 2009. 42(17): p. 6331-6334.
262. Matsuo, Y., K. Tahara e Y. Sugie, *Structure and thermal properties of poly(ethylene oxide)-intercalated graphite oxide*. Carbon, 1997. 35(1): p. 113-120.
263. Hu, K.S., et al., *Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications*. Progress in Polymer Science, 2014. 39(11): p. 1934-1972.
264. Arooj, Y., et al., *Combined effect of graphene oxide and MWCNTs on microwave absorbing performance of epoxy composites*. Polymers for Advanced Technologies, 2015. 26(6): p. 620-625.
265. Zhang, C., et al., *Graphene Oxide-Assisted Dispersion of Pristine Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Media*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(26): p. 11435-11440.
266. Aboutaleb, S.H., et al., *Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(5): p. 1855-1865.
267. Yang, S.-Y., et al., *Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites*. Carbon, 2011. 49(3): p. 793-803.
268. Chen, Y.-J., et al., *Investigation of the electric conductivity and the electromagnetic interference shielding efficiency of SWCNTs/GNS/PAni nanocomposites*. Diamond and Related Materials, 2011. 20(8): p. 1183-1187.
269. Jyoti, J., et al., *Significant improvement in static and dynamic mechanical properties of graphene oxide-carbon nanotube acrylonitrile butadiene styrene hybrid composites*. Journal of Materials Science, 2018. 53(4): p. 2520-2536.
270. Yang, Y.-K., et al., *Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multifunctional polymer nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(12): p. 5666-5675.

271. Saurin, N., J. Sanes y M.D. Bermudez, *Effect of Graphene and Ionic Liquid Additives on the Tribological Performance of Epoxy Resin*. Tribology Letters, 2014. 56(1): p. 133-142.
272. Lyu, Q., et al., *Imidazolium Ionic Liquid Modified Graphene Oxide: As a Reinforcing Filler and Catalyst in Epoxy Resin*. Polymers, 2017. 9(9). Artículo número: 447.
273. Wang, L., et al., *Ionic liquid-modified graphene/poly(vinyl alcohol) composite with enhanced properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2017. 134(26). Artículo número: 45006.
274. Xiong, X., et al., *Structure, thermal conductivity, and thermal stability of bromobutyl rubber nanocomposites with ionic liquid modified graphene oxide*. Polymer Degradation and Stability, 2013. 98(11): p. 2208-2214.
275. Kreyenschulte, H., et al., *Interaction of 1-allyl-3-methyl-imidazolium chloride and carbon black and its influence on carbon black filled rubbers*. Carbon, 2012. 50(10): p. 3649-3658.
276. Tasviri, M., et al., *Ionic liquid/graphene oxide as a nanocomposite for improving the direct electrochemistry and electrocatalytic activity of glucose oxidase*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. 17(1): p. 183-189.
277. Young, R.J., et al., *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*. Composites Science and Technology, 2012. 72(12): p. 1459-1476.
278. Parviz, D., et al., *Challenges in Liquid-Phase Exfoliation, Processing, and Assembly of Pristine Graphene*. Advanced Materials, 2016. 28(40): p. 8796-8818.
279. Greco, A., C.E. Corcione y A. Maffezzoli, *Diffusion in oriented lamellar nanocomposite: Numerical analysis of the effects of dispersion and intercalation*. Computational Materials Science, 2017. 133: p. 45-51.
280. Kang, M.S., et al., *Direct exfoliation of graphite using a non-ionic polymer surfactant for fabrication of transparent and conductive graphene films*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. 1(9): p. 1870-1875.
281. Zhan, Y., et al., *Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process*. Macromolecular Materials and Engineering, 2011. 296(7): p. 590-602.
282. Bai, Q.Q., et al., *Dispersion and network formation of graphene platelets in polystyrene composites and the resultant conductive properties*. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2017. 96: p. 89-98.
283. Idumah, C.I. y A. Hassan, *Effect of exfoliated graphite nanoplatelets on thermal and heat deflection properties of kenaf polypropylene hybrid nanocomposites*. Journal of Polymer Engineering, 2016. 36(9): p. 877-889.
284. Li, Y., et al., *Effective Exfoliation of Expanded Graphite in Rigid Poly(methyl methacrylate) and Its Dispersion and Enhancement in Poly(vinylidene fluoride)*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. 16(9): p. 10021-10028.
285. Lee, J.Y. e I. In, *Enhanced Solvent Exfoliation of Graphite to Graphene Dispersion in the Presence of Polymer Additive*. Chemistry Letters, 2011. 40(6): p. 567-569.
286. Chen, G.H., et al., *Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites*. Carbon, 2003. 41(3): p. 619-621.
287. Song, P., et al., *Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties*. Polymer, 2011. 52(18): p. 4001-4010.
288. Texter, J., *Graphene oxide and graphene flakes as stabilizers and dispersing aids*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015. 20(5-6): p. 454-464.
289. Akram, M., I. Taha y M.M. Ghobashy, *In-situ pyrolysis: A novel technique for the dispersion of carbon particles in thermoplastics*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2017. 36(6): p. 414-421.
290. Zarasvand, K.A. y H. Golestanian, *Investigating the effects of number and distribution of GNP layers on graphene reinforced polymer properties: Physical, numerical and micromechanical methods*. Composites Science and Technology, 2017. 139: p. 117-126.



291. Liang, J., et al., *Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites*. Advanced Functional Materials, 2009. 19(14): p. 2297-2302.
292. Vinh-Thang, H. y S. Kaliaguine, *Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A review*. Chemical Reviews, 2013. 113(7): p. 4980-5028.
293. Dikin, D.A., et al., *Preparation and characterization of graphene oxide paper*. Nature, 2007. 448(7152): p. 457-460.
294. Hussain, F., et al., *Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview*. Journal of Composite Materials, 2006. 40(17): p. 1511-1575.
295. Ramanathan, T., et al., *Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites - An investigation of particle size influence on nanocomposite and dispersion and their properties*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2007. 45(15): p. 2097-2112.
296. Zhao, X., et al., *Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites*. Macromolecules, 2010. 43(5): p. 2357-2363.
297. Kalaitzidou, K., H. Fukushima y L.T. Drzal, *A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold*. Composites Science and Technology, 2007. 67(10): p. 2045-2051.
298. Zhao, Y.F., et al., *Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007. 67(11-12): p. 2528-2534.
299. Cho, D., et al., *Dynamic mechanical and thermal properties of phenylethynyl-terminated polyimide composites reinforced with expanded graphite nanoplatelets*. Macromolecular Materials and Engineering, 2005. 290(3): p. 179-187.
300. Du, X.S., M. Xiao y Y.Z. Meng, *Synthesis and characterization of polyaniline/graphite conducting nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2004. 42(10): p. 1972-1978.
301. Kim, H., Y. Miura y C.W. Macosko, *Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity*. Chemistry of Materials, 2010. 22(11): p. 3441-3450.
302. Li, J.H., et al., *A covalently cross-linked reduced functionalized graphene oxide/polyurethane composite based on Diels-Alder chemistry and its potential application in healable flexible electronics*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. 5(1): p. 220-228.
303. Hu, H., et al., *Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization*. Chemical Physics Letters, 2010. 484(4-6): p. 247-253.
304. Anwar, Z., et al., *Advances in Epoxy/Graphene Nanoplatelet Composite with Enhanced Physical Properties: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016. 55(6): p. 643-662.
305. Bao, C., et al., *In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements*. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(35): p. 13290-13298.
306. Chandrasekaran, S., C. Seidel y K. Schulte, *Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties*. European Polymer Journal, 2013. 49(12): p. 3878-3888.
307. Saleem, H., et al., *Mechanical and Thermal Properties of Thermoset-Graphene Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2016. 301(3): p. 231-259.
308. Wajid, A.S., et al., *High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites With Enhanced Mechanical and Electrical Properties*. Macromolecular Materials and Engineering, 2013. 298(3): p. 339-347.
309. Stuerzel, M., et al., *Novel Graphene UHMWPE Nanocomposites Prepared by Polymerization Filling Using Single-Site Catalysts Supported on Functionalized Graphene Nanosheet Dispersions*. Macromolecules, 2012. 45(17): p. 6878-6887.

310. Zhang, H.X., et al., *Preparation of PE/GO nanocomposites using in situ polymerization over an efficient, thermally stable GO-supported V-based catalyst*. RSC Advances, 2016. 6(32): p. 26553-26558.
311. Huang, Y., et al., *Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization*. Chemistry of Materials, 2010. 22(13): p. 4096-4102.
312. Cromer, B.M., et al., *In-situ polymerization of isotactic polypropylene-nanographite nanocomposites*. Polymer, 2015. 80: p. 275-281.
313. Milani, M.A., et al., *Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties*. Composites Science and Technology, 2013. 84: p. 1-7.
314. Wang, D., et al., *Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold*. Polymer, 2013. 54(7): p. 1916-1922.
315. Zhao, S., et al., *Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites*. Polymer, 2014. 55(16): p. 4125-4135.
316. Zhao, S., et al., *Interpenetrating network formation in isotactic polypropylene/graphene composites*. Polymer, 2013. 54(14): p. 3680-3690.
317. Al-Saleh, M.H. y S.A. Jawad, *Graphene Nanoplatelet-Polystyrene Nanocomposite: Dielectric and Charge Storage Behaviors*. Journal of Electronic Materials, 2016. 45(7): p. 3532-3539.
318. Chen, G., et al., *Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite*. Polymer, 2003. 44(6): p. 1781-1784.
319. Lahelin, M., et al., *In situ polymerized nanocomposites: Polystyrene/CNT and Poly(methyl methacrylate)/CNT composites*. Composites Science and Technology, 2011. 71(6): p. 900-907.
320. Liu, Y., et al., *Polystyrene/graphene oxide nanocomposites synthesized via Pickering polymerization*. Progress in Organic Coatings, 2016. 99: p. 23-31.
321. Potts, J.R., et al., *Thermomechanical properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) composites made by in situ polymerization*. Carbon, 2011. 49(8): p. 2615-2623.
322. Wang, D.-W., et al., *Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode*. ACS Nano, 2009. 3(7): p. 1745-1752.
323. Xu, Z. y C. Gao, *In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites*. Macromolecules, 2010. 43(16): p. 6716-6723.
324. Liu, P.J., et al., *In situ Synthesis and mechanical, thermal properties of polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide*. Polymer Composites, 2016. 37(3): p. 907-914.
325. Qin, S.L., et al., *Facile preparation of polyimide/graphene nanocomposites via an in situ polymerization approach*. RSC Advances, 2017. 7(5): p. 3003-3011.
326. Shi, H., Y. Li y T. Guo, *In situ preparation of transparent polyimide nanocomposite with a small load of graphene oxide*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. 128(5): p. 3163-3169.
327. Leroux, F. y J.P. Besse, *Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2001. 13(10): p. 3507-3515.
328. Kuila, T., et al., *Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites*. Polymer Testing, 2012. 31(1): p. 31-38.
329. Xu, Y., et al., *Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure*. Carbon, 2009. 47(15): p. 3538-3543.
330. Lago, E., et al., *Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: boosting the mechanical and electrical properties*. RSC Advances, 2016. 6(100): p. 97931-97940.

331. Cai, D. y M. Song, *A simple route to enhance the interface between graphite oxide nanoplatelets and a semi-crystalline polymer for stress transfer*. Nanotechnology, 2009. 20(31). Artículo número: 315708.
332. Cai, D., K. Yusoh y M. Song, *The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite*. Nanotechnology, 2009. 20(8). Artículo número: 085712.
333. Bhattacharyya, A., S. Chen y M. Zhu, *Graphene reinforced ultra high molecular weight polyethylene with improved tensile strength and creep resistance properties*. Express Polymer Letters, 2014. 8(2): p. 74-84.
334. Hu, H., et al., *Preparation and electrical conductivity of graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with a segregated structure*. Carbon, 2012. 50(12): p. 4596-4599.
335. Pang, H., et al., *An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold*. Materials Letters, 2010. 64(20): p. 2226-2229.
336. Puertolas, J.A. y S.M. Kurtz, *Evaluation of carbon nanotubes and graphene as reinforcements for UHMWPE-based composites in arthroplastic applications: A review*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2014. 39: p. 129-145.
337. Suner, S., et al., *Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterisation*. Composites Part B-Engineering, 2015. 78: p. 185-191.
338. Li, Y., et al., *Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. 212(18): p. 1951-1959.
339. Tewatia, A., et al., *Characterization of melt-blended graphene - poly(ether ether ketone) nanocomposite*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2017. 216: p. 41-49.
340. Oyarzabal, A., et al., *Dielectric, mechanical and transport properties of bisphenol A polycarbonate/graphene nanocomposites prepared by melt blending*. Journal of Applied Polymer Science, 2017. 134(13). Artículo número: 44654.
341. Gaska, K., et al., *Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of LDPE Graphene Nanoplatelets Composites Produced by Means of Melt Extrusion Process*. Polymers, 2017. 9(1). Artículo número: 11.
342. Yamak, H.B., M. Altan y A. Altindal, *Electrical, morphological, thermal and mechanical properties of low density polyethylene/zinc oxide nanocomposites prepared by melt mixing method*. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2016. 10(11-12): p. 925-934.
343. Zhang, H.-B., et al., *Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding*. Polymer, 2010. 51(5): p. 1191-1196.
344. Shen, B., et al., *Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt blending*. Composites Science and Technology, 2013. 86: p. 109-116.
345. El Achaby, M., et al., *Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing*. Polymer Composites, 2012. 33(5): p. 733-744.
346. Mayoral, B., et al., *Melt processing and characterisation of polyamide 6/graphene nanoplatelet composites*. RSC Advances, 2015. 5(65): p. 52395-52409.
347. Khanam, P.N., et al., *Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites*. Vacuum, 2016. 130: p. 63-71.
348. Kim, H. y C.W. Macosko, *Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites*. Macromolecules, 2008. 41(9): p. 3317-3327.
349. Kasaliwal, G.R., et al., *Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion*. Polymer, 2011. 52(4): p. 1027-1036.

350. Valles, C., et al., *The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide*. Journal of Materials Science, 2014. 49(18): p. 6311-6320.
351. Lee, Y. y R.S. Porter, *Crystallization of poly(etheretherketone) (peek) in carbon-fiber composites*. Polymer Engineering and Science, 1986. 26(9): p. 633-639.
352. Sandler, J., et al., *Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2002. 33(8): p. 1033-1039.
353. Zhang, S., et al., *Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes*. Polymer, 2008. 49(5): p. 1356-1364.
354. Byrne, M.T. e Y.K. Guin'Ko, *Recent advances in research on carbon nanotube - polymer composites*. Advanced Materials, 2010. 22(15): p. 1672-1688.
355. Coleman, J.N., U. Khan e Y.K. Gun'ko, *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*. Advanced Materials, 2006. 18(6): p. 689-706.
356. Grady, Brian P., *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2011.
357. El Achaby, M. y A. Qaiss, *Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes*. Materials & Design, 2013. 44: p. 81-89.
358. Jin, J., et al., *Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites*. European Polymer Journal, 2013. 49(9): p. 2617-2626.
359. Kim, H., et al., *Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods*. Polymer, 2011. 52(8): p. 1837-1846.
360. Valles, C., et al., *Graphene oxide and base-washed graphene oxide as reinforcements in PMMA nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2013. 88: p. 158-164.
361. Istrate, O.M., et al., *Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level*. Carbon, 2014. 78: p. 243-249.
362. Zhang, H.B., et al., *Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding*. Polymer, 2010. 51(5): p. 1191-1196.
363. Dasari, A., Z.-Z. Yu e Y.-W. Mai, *Electrically conductive and super-tough polyamide-based nanocomposites*. Polymer, 2009. 50(16): p. 4112-4121.
364. Domininghaus, H., et al., *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg. 2008.
365. Braun, D., *Kunststofftechnik für Einsteiger*, Hanser, 2003.
366. Kaiser, W., *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015.
367. Mittal, V., *Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review*. Macromolecular Materials and Engineering, 2014. 299(8): p. 906-931.
368. Gao, T.T., et al., *Grafting Polymer Brushes on Graphene Oxide for Controlling Surface Charge States and Templated Synthesis of Metal Nanoparticles*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. 127(4): p. 3074-3083.
369. Layek, R.K. y A.K. Nandi, *A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene*. Polymer, 2013. 54(19): p. 5087-5103.
370. Chen, X.M., et al., *Quantitative nanomechanical characterization of the van der Waals interfaces between carbon nanotubes and epoxy*. Carbon, 2015. 82: p. 214-228.
371. Cooper, C.A., et al., *Detachment of nanotubes from a polymer matrix*. Applied Physics Letters, 2002. 81(20): p. 3873-3875.
372. Alexandre, M. y P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2000. 28(1-2): p. 1-63.
373. Teng, C.C., et al., *Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites*. Carbon, 2011. 49(15): p. 5107-5116.
374. Atif, R., I. Shyha y F. Inam, *Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites-A Review*. Polymers, 2016. 8(8). Artículo número: UNSP 281.

375. Xu, K., P.G. Cao y J.R. Heath, *Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers*. Nano Letters, 2009. 9(12): p. 4446-4451.
376. Dennis, H.R., et al., *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*. Polymer, 2001. 42(23): p. 9513-9522.
377. McAdam, C.P., et al., *Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites prepared by ultrasonication and in situ polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. 108(4): p. 2242-2251.
378. Chavarria, F., et al., *Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2007. 47(11): p. 1847-1864.
379. Lapshin, S., S.K. Swain y A.I. Isayev, *Ultrasound aided extrusion process for preparation of polyolefin-clay nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2008. 48(8): p. 1584-1591.
380. Pahl, M.H. y G. Kunststofftechnik, *Mischen von Kunststoff- und Kautschukprodukten*. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI-Verlag. Düsseldorf, 1993.
381. Amani, M., et al., *Effect of mixing conditions on the selective localization of graphite oxide and the properties of polyethylene/high-impact polystyrene/graphite oxide nanocomposite blends*. RSC Advances, 2015. 5(95): p. 77723-77733.
382. Barbas, J.M., A.V. Machado y J.A. Covas, *Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer-organoclay nanocomposites*. Chemical Engineering Science, 2013. 98: p. 77-87.
383. Cho, J.W. y D.R. Paul, *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*. Polymer, 2001. 42(3): p. 1083-1094.
384. Colonna, S., et al., *Effect of processing conditions on the thermal and electrical conductivity of poly (butylene terephthalate) nanocomposites prepared via ring-opening polymerization*. Materials & Design, 2017. 119: p. 124-132.
385. Delva, L., et al., *Influence of twin-screw configuration on the mechanical and morphological properties of polypropylene - clay composites*. International Journal of Materials & Product Technology, 2016. 52(1-2): p. 176-192.
386. Hwang, S.H., et al., *Effects of process parameters and surface treatments of graphene nanoplatelets on the crystallinity and thermomechanical properties of polyamide 6 composite fibers*. Composites Part B-Engineering, 2016. 100: p. 220-227.
387. Liebscher, M., et al., *A morphological study on the dispersion and selective localization behavior of graphene nanoplatelets in immiscible polymer blends of PC and SAN*. Polymer, 2013. 54(21): p. 5875-5882.
388. Tu, C., K. Nagata y S. Yan, *Influence of melt-mixing processing sequence on electrical conductivity of polyethylene/polypropylene blends filled with graphene*. Polymer Bulletin, 2017. 74(4): p. 1237-1252.
389. Fornes, T.D., et al., *Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight*. Polymer, 2001. 42(25): p. 9929-9940.
390. Lertwimolnun, W. y B. Vergnes, *Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix*. Polymer, 2005. 46(10): p. 3462-3471.
391. Lertwimolnun, W. y B. Vergnes, *Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder*. Polymer Engineering and Science, 2006. 46(3): p. 314-323.
392. Lertwimolnun, W. y B. Vergnes, *Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2007. 47(12): p. 2100-2109.
393. Mederic, P., T. Aubry y T. Razafinimaro, *Structural and Rheological Properties as a Function of Mixing Energy for Polymer/Layered Silicate Nanocomposites*. International Polymer Processing, 2009. 24(3): p. 261-266.

394. Treece, M.A., et al., *Twin-screw extrusion of polypropylene-clay nanocomposites: Influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence*. Polymer Engineering and Science, 2007. 47(6): p. 898-911.
395. Godavarti, S. y M.V. Karwe, *Determination of specific mechanical energy distribution on a twin-screw extruder*. Journal of Agricultural Engineering Research, 1997. 67(4): p. 277-287.
396. Gropper, M., C.L. Moraru y J.L. Kokini, *Effect of specific mechanical energy on properties of extruded protein-starch mixtures*. Cereal Chemistry, 2002. 79(3): p. 429-433.
397. Domenech, T., E. Peuvrel-Disdier y B. Vergnes, *Influence of Twin-Screw Processing Conditions on Structure and Properties of Polypropylene - Organoclay Nanocomposites*. International Polymer Processing, 2012. 27(5): p. 517-526.
398. Domenech, T., E. Peuvrel-Disdier y B. Vergnes, *The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2013. 75: p. 7-14.
399. Villmow, T., B. Kretzschmar y P. Poetschke, *Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites*. Composites Science and Technology, 2010. 70(14): p. 2045-2055.
400. Stratiychuk-Dear, D., et al., *Investigating the Impact of Operating Conditions on the Extent of Additive Mixing during Thermoplastic Polymer Extrusion*, in *Proceedings of Pps-32: The 32nd International Conference of the Polymer Processing Society*, A. Maazouz, Editor. 2017, Amer Inst Physics: Melville.
401. Hanada, M., et al., *Predicting physical stability of ternary amorphous solid dispersions using specific mechanical energy in a hot melt extrusion process*. International Journal of Pharmaceutics, 2018. 548(1): p. 571-585.
402. Mohamed, A.A., et al., *Specific Mechanical Energy and Thermal Degradation of Poly(lactic acid) and Poly(caprolactone)/Date Pits Composites*. International Journal of Polymer Science, 2018. Artículo número: 7493545.
403. Roy, R.K., *Design of Experiments Using the Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement*. John Wiley & Sons ed. 2001.
404. Lam, J.K., K., Lu, S., Tabata, Y., Scott, D.W., Mikos, A.G. y Kurtis Kasper, F., *A factorial analysis of the combined effects of hydrogel fabrication parameters on the in vitro swelling and degradation of oligo (poly (ethylene glycol) fumarate) hydrogels*. J. Biomed. Mater. Res. Part A, 2014. 102: p. 3477-3487.
405. Muthuraj, R., et al., *Influence of processing parameters on the impact strength of biocomposites: A statistical approach*. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2016. 83: p. 120-129.
406. Montgomery, D.C., *Introduction to factorial designs*. Des. Anal. Exp., 2005: p. 160-197.
407. Ross, P.J., *Taguchi Techniques for Quality Engineering: Loss Function, Orthogonal Experiments, Parameter and Tolerance Design*. McGraw Hill Professional. 1996.
408. Taguchi, G., *Introduction to Quality Engineering: Designing quality into products and processes*. Asian Productivity Organization, Tokyo. 1986.
409. Roy, R.K., *A Primer on the Taguchi Method*. 2º Ed. Society of Manufacturing Engineers. 2010.
410. Yang, H.H. y Tarng, Y.S. , *Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method*. Journal of Materials Processing Technology, 1998. 84: p. 122-129.
411. Esteves, J.V., et al., *Friction spot joining of aluminum AA6181-T4 and carbon fiber-reinforced poly(phenylene sulfide): Effects of process parameters on the microstructure and mechanical strength*. Materials & Design, 2015. 66: p. 437-445.

412. Chan, C.-W. y G.C. Smith, *Fibre laser joining of highly dissimilar materials: Commercially pure Ti and PET hybrid joint for medical device applications*. Materials & Design, 2016. 103(Supplement C): p. 278-292.
413. Chung, Y.T., et al., *Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol-gel method: Taguchi design optimisation*. Materials & Design, 2015. 87: p. 780-787.
414. Senthil Kumar, M.S., et al., *Tribological analysis of nano clay/epoxy/glass fiber by using Taguchi's technique*. Materials & Design, 2015. 70(Supplement C): p. 1-9.
415. Mehat, N.M. y S. Kamaruddin, *Optimization of mechanical properties of recycled plastic products via optimal processing parameters using the Taguchi method*. Journal of Materials Processing Technology, 2011. 211(12): p. 1989-1994.
416. Ozcelik, B. y T. Erzurumlu, *Comparison of the warpage optimization in the plastic injection molding using ANOVA, neural network model and genetic algorithm*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. 171(3): p. 437-445.
417. Oktem, H., T. Erzurumlu e I. Uzman, *Application of Taguchi optimization technique in determining plastic injection molding process parameters for a thin-shell part*. Materials & Design, 2007. 28(4): p. 1271-1278.
418. Huang, M.-C. y C.-C. Tai, *The effective factors in the warpage problem of an injection-molded part with a thin shell feature*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. 110(1): p. 1-9.
419. Ozcelik, B. e I. Sonat, *Warpage and structural analysis of thin shell plastic in the plastic injection molding*. Materials & Design, 2009. 30(2): p. 367-375.
420. Oliaci, E., et al., *Warpage and Shrinkage Optimization of Injection-Molded Plastic Spoon Parts for Biodegradable Polymers Using Taguchi, ANOVA and Artificial Neural Network Methods*. Journal of Materials Science & Technology, 2016. 32(8): p. 710-720.
421. Altan, M., *Reducing shrinkage in injection moldings via the Taguchi, ANOVA and neural network methods*. Materials & Design, 2010. 31(1): p. 599-604.
422. Villmow, T., et al., *Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 2008. 68(3-4): p. 777-789.
423. Chandra, A., et al. *Effect of injection molding parameters on the electrical conductivity of polycarbonate/carbon nanotube nanocomposites*. in *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*. 2007: p. 2184-2188.
424. Stan, F., L.I. Sandu y C. Fetecau, *Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2014. 59: p. 109-122.
425. Shahdan, D., et al., *Optimization of Processing Parameter for Fabrication of Polylactic Acid/Liquid Natural Rubber/Graphene Nanoplatelet by Tensile Properties*, in *2016 UKM Fst Postgraduate Colloquium*, K. Ibrahim, et al., Editors. 2016, AIP Conference Proceedings. 1784. Artículo número: 040017.
426. Ashenai Ghasemi, F., et al., *Optimization of mechanical properties of polypropylene/talc/graphene composites using response surface methodology*. Polymer Testing, 2016. 53: p. 283-292.
427. Gurunathan, S. y J.H. Kim, *Synthesis, toxicity, biocompatibility, and biomedical applications of graphene and graphene-related materials*. International Journal of Nanomedicine, 2016. 11: p. 1927-1945.
428. Kim, J.E., et al., *Electrical, Optical, and Thermal Behaviors of Transparent Film Heater Made of Reduced Graphene Oxide*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. 16(2): p. 1498-1505.
429. Kuila, T., et al., *Chemical functionalization of graphene and its applications*. Progress in Materials Science, 2012. 57(7): p. 1061-1105.

430. Wan, Y.J., et al., *Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties*. Carbon, 2014. 69: p. 467-480.
431. Wang, Z., et al., *Graphene Oxide Filled Nanocomposite with Novel Electrical and Dielectric Properties*. Advanced Materials, 2012. 24(23): p. 3134-3137.
432. Al-Kawaz, A., et al., *Tribological and mechanical investigation of acrylic-based nanocomposite coatings reinforced with PMMA-grafted-MWCNT*. Materials Chemistry and Physics, 2016. 175: p. 206-214.
433. Chang, K.-C., et al., *Synergistic effects of hydrophobicity and gas barrier properties on the anticorrosion property of PMMA nanocomposite coatings embedded with graphene nanosheets*. Polymer Chemistry, 2014. 5(3): p. 1049-1056.
434. Afzal, A., A. Kausar y M. Siddiq, *Perspectives of Polystyrene Composite with Fullerene, Carbon Black, Graphene, and Carbon Nanotube: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016. 55(18): p. 1988-2011.
435. Han, Y., et al., *Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants*. Journal of Materials Science, 2013. 48(12): p. 4214-4222.
436. Ahmad, S.R., C.Z. Xue y R.J. Young, *The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2017. 216: p. 2-9.
437. Bafana, A.P., et al., *Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets*. Composites Part B-Engineering, 2017. 109: p. 101-107.
438. Mittal, V., et al., *Polyethylene/graphene nanocomposites: effect of molecular weight on mechanical, thermal, rheological and morphological properties*. Colloid and Polymer Science, 2016. 294(4): p. 691-704.
439. Gupta, T.K., et al., *Superior nano-mechanical properties of reduced graphene oxide reinforced polyurethane composites*. RSC Advances, 2015. 5(22): p. 16921-16930.
440. Kaur, G., et al., *Graphene/polyurethane composites: fabrication and evaluation of electrical conductivity, mechanical properties and cell viability*. RSC Advances, 2015. 5(120): p. 98762-98772.
441. Eda, G. y M. Chhowalla, *Graphene-based Composite Thin Films for Electronics*. Nano Letters, 2009. 9(2): p. 814-818.
442. Kim, H. y C.W. Macosko, *Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites*. Polymer, 2009. 50(15): p. 3797-3809.
443. Quan, H., et al., *Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites*. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2009. 40(9): p. 1506-1513.
444. Xu, P., et al., *Load transfer and mechanical properties of chemically reduced graphene reinforcements in polymer composites*. Nanotechnology, 2012. 23(50). Artículo número: 505713.
445. Terrones, M., et al., *Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges*. Advanced Materials, 2011. 23(44): p. 5302-5310.
446. Bortz, D.R., E.G. Heras e I. Martin-Gullon, *Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites*. Macromolecules, 2012. 45(1): p. 238-245.
447. Galpaya, D., et al., *Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties*. Journal of Applied Physics, 2014. 116(5). Artículo número: 053518.
448. Shen, X.J., et al., *Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content*. Polymer, 2013. 54(3): p. 1234-1242.
449. Liang, J.J., et al., *Infrared-Triggered Actuators from Graphene-Based Nanocomposites*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(22): p. 9921-9927.



450. Ansari, S. y E.P. Giannelis, *Functionalized graphene sheet-Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2009. 47(9): p. 888-897.
451. Yasmin, A., J.J. Luo e I.M. Daniel, *Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2006. 66(9): p. 1182-1189.
452. Ates, M., A.A. Eker y B. Eker, *Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017. 31(18): p. 1977-1997.
453. Deng, H., et al., *Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials*. Progress in Polymer Science, 2014. 39(4): p. 627-655.
454. Fiedler, B., et al., *Fundamental aspects of nano-reinforced composites*. Composites Science and Technology, 2006. 66(16): p. 3115-3125.
455. Imtiaz, S., et al., *A Review Featuring Fabrication, Properties and Applications of Carbon Nanotubes (CNTs) Reinforced Polymer and Epoxy Nanocomposites*. Chinese Journal of Polymer Science, 2018. 36(4): p. 445-461.
456. Ma, P.C., et al., *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2010. 41(10): p. 1345-1367.
457. Moniruzzaman, M. y K.I. Winey, *Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes*. Macromolecules, 2006. 39(16): p. 5194-5205.
458. Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science (Oxford), 2010. 35(3): p. 357-401.
459. Garboczi, E.J., et al., *Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids*. Physical Review E, 1995. 52(1): p. 819-828.
460. Bai, J.B. y A. Allaoui, *Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites - Experimental investigation*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003. 34(8): p. 689-694.
461. Celzard, A., et al., *Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 1996. 53(10): p. 6209-6214.
462. Qi, X.Y., et al., *Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2011. 3(8): p. 3130-3133.
463. Li, J., et al., *Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007. 67(2): p. 296-305.
464. Sandler, J.K.W., et al., *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*. Polymer, 2003. 44(19): p. 5893-5899.
465. Gkikas, G., N.M. Barkoula y A.S. Paipetis, *Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy*. Composites Part B-Engineering, 2012. 43(6): p. 2697-2705.
466. Alves, F.F., Silva, A.A., y Soares, B. G., *Epoxy—MWCNT composites prepared from master batch and powder dilution: Effect of ionic liquid on dispersion and multifunctional properties*. Polymer Engineering & Science, 2017. 58(10): p. 1689-1697.
467. Feng, R., et al., *In situ synthesis of poly(ethylene terephthalate)/graphene composites using a catalyst supported on graphite oxide*. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(11): p. 3931-3939.
468. Brigandi, P.J., et al., *Influence of carbon black and carbon nanotubes on the conductivity, morphology, and rheology of conductive ternary polymer blends*. Polymer Engineering and Science, 2017. 57(12): p. 1329-1339.

469. Soares, B.G., et al., *Electrical conductivity of polystyrene-rubber blends loaded with carbon black*. Rubber Chemistry and Technology, 1997. 70(1): p. 60-70.
470. Soares, B.G., et al., *Effect of double percolation on the electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-black-loaded polystyrene/ethylene vinyl acetate copolymer blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. 133(7). Artículo número: 43013.
471. Zhang, Q.Y., et al., *Comparison between the efficiencies of two conductive networks formed in carbon black-filled ternary polymer blends by different hierarchical structures*. Polymer Testing, 2017. 63: p. 141-149.
472. Chen, J.W., et al., *Design of superior conductive polymer composite with precisely controlling carbon nanotubes at the interface of a co-continuous polymer blend via a balance of  $\pi$ - $\pi$  interactions and dipole-dipole interactions*. Carbon, 2017. 114: p. 441-448.
473. Hoseini, A.H.A., et al., *Tunable electrical conductivity of polystyrene/polyamide-6/carbon nanotube blend nanocomposites via control of morphology and nanofiller localization*. European Polymer Journal, 2017. 95: p. 418-429.
474. Huang, J.R., et al., *Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds*. Carbon, 2014. 73: p. 267-274.
475. Kar, G.P., S. Biswas y S. Bose, *Tuning the microwave absorption through engineered nanostructures in co-continuous polymer blends*. Materials Research Express, 2016. 3(6). Artículo número: 064002.
476. Liebscher, M., et al., *Electrical and melt rheological characterization of PC and co-continuous PC/SAN blends filled with CNTs: Relationship between melt-mixing parameters, filler dispersion, and filler aspect ratio*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2018. 56(1): p. 79-88.
477. Otero-Navas, I., M. Arjmand y U. Sundararaj, *Carbon nanotube induced double percolation in polymer blends: Morphology, rheology and broadband dielectric properties*. Polymer, 2017. 114: p. 122-134.
478. Paydayesh, A., A. Arefazar y A. Jalaliarani, *A morphological study on the migration and selective localization of graphene in the PLA/PMMA blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. 133(34). Artículo número: 43799. *A morphological study on the migration and selective localization of graphene in the PLA/PMMA blends*
479. Shen, Y., et al., *Selective localization of reduced graphene oxides at the interface of PLA/EVA blend and its resultant electrical resistivity*. Polymer Composites, 2017. 38(9): p. 1982-1991.
480. Bauhofer, W. y J.Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. Composites Science and Technology, 2009. 69(10): p. 1486-1498.
481. Soares, B.G., *Ionic liquid: A smart approach for developing conducting polymer composites. A review*. Journal of Molecular Liquids, 2018. 262: p. 8-18.
482. Shiddiky, M.J.A. y A.A.J. Torriero, *Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems*. Biosensors & Bioelectronics, 2011. 26(5): p. 1775-1787.
483. Veca, L.M., et al., *Carbon Nanosheets for Polymeric Nanocomposites with High Thermal Conductivity*. Advanced Materials, 2009. 21(20): p. 2088-2092.
484. Yu, A.P., et al., *Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(21): p. 7565-7569.
485. Xie, L., et al., *Single-walled carbon nanotubes functionalized with high bonding density of polymer layers and enhanced mechanical properties of composites*. Macromolecules, 2007. 40(9): p. 3296-3305.

486. Hu, Y.Z., et al., *Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw and amino-functionalized carbon materials*. Composites Science and Technology, 2010. 70(15): p. 2176-2182.
487. Fang, M., et al., *Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites*. Journal of Materials Chemistry, 2009. 19(38): p. 7098-7105.
488. Verdejo, R., et al., *Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2008. 18(19): p. 2221-2226.
489. Ding, J., et al., *Glass transition temperature of polystyrene microparticles*. Polymer, 1993. 34(15): p. 3325-3327.
490. Sasaki, T., et al., *Glass transition of small polystyrene spheres in aqueous suspensions*. Journal of Chemical Physics, 2003. 119(16): p. 8730-8735.
491. Gaur, U. y B. Wunderlich, *Study of microphase separation in block copolymers of styrene and  $\alpha$ -methylstyrene in the glass transition region using quantitative thermal analysis*. Macromolecules, 1980. 13(6): p. 1618-1625.
492. Roth, C.B. y J.R. Dutcher, *Glass transition temperature of freely-standing films of atactic poly(methyl methacrylate)*. European Physical Journal E, 2003. 12(SUPPL. 1): p. 91-95.
493. Keddie, J.L., R.A.L. Jones y R.A. Cory, *Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films*. Faraday Discussions, 1994. 98: p. 219-230.
494. Tate, R.S., et al., *Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates*. Journal of Chemical Physics, 2001. 115(21): p. 9982-9990.
495. Liao, K.H., et al., *Does Graphene Change T-g of Nanocomposites?* Macromolecules, 2014. 47(23): p. 8311-8319.
496. Sreekala, M.S., et al., *The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres*. Composites Science and Technology, 2002. 62(3): p. 339-353.
497. Menard, K., *Dynamic mechanical analysis: A practical introduction*. 2008: CRC Press, Boca Raton.
498. Cassu, S.N. y M.I. Felisberti, *Dynamic mechanical behavior and relaxations in polymers and polymeric blends*. Quimica Nova, 2005. 28(2): p. 255-263.
499. Ornaghi, H.L., Jr., V. Pistor y A.J. Zattera, *Effect of the epoxycyclohexyl polyhedral oligomeric silsesquioxane content on the dynamic fragility of an epoxy resin*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. 358(2): p. 427-432.
500. Mangal, R., S. Srivastava y L.A. Archer, *Phase stability and dynamics of entangled polymer-nanoparticle composites*. Nature Communications, 2015. 6. Artículo número: 7198.
501. Pistor, V., et al., *Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites*. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2012. 532: p. 339-345.
502. Qazvini, N.T. y N. Mohammadi, *Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content*. Polymer, 2005. 46(21): p. 9088-9096.
503. Xiang, C., et al., *Functionalized Low Defect Graphene Nanoribbons and Polyurethane Composite Film for Improved Gas Barrier and Mechanical Performances*. ACS Nano, 2013. 7(11): p. 10380-10386.
504. Wang, X., et al., *Temperature dependence of creep and recovery behaviors of polymer composites filled with chemically reduced graphene oxide*. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2015. 69: p. 288-298.
505. Lin, S., et al., *Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites*. Composites Part B: Engineering, 2018. 132(Supplement C): p. 61-68.

506. Romanzini, D., et al., *Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites*. Materials & Design, 2013. 47: p. 9-15.
507. Araby, S., et al., *Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene composites*. Materials & Design, 2015. 65: p. 690-699.
508. Zuo, M. y Q. Zheng, *Correlation between rheological behavior and structure of multi-component polymer systems*. Science in China Series B-Chemistry, 2008. 51(1): p. 1-12.
509. Vermant, J., et al., *Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology*. Journal of Rheology, 2007. 51(3): p. 429-450.
510. Liu, C.Y., et al., *Gelation in carbon nanotube/polymer composites*. Polymer, 2003. 44(24): p. 7529-7532.
511. Mitchell, C.A., et al., *Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene*. Macromolecules, 2002. 35(23): p. 8825-8830.
512. Wagener, R. y T.J.G. Reisinger, *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites*. Polymer, 2003. 44(24): p. 7513-7518.
513. Zhao, J., A.B. Morgan y J.D. Harris, *Rheological characterization of poly styrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*. Polymer, 2005. 46(20): p. 8641-8660.
514. Galvan, D., et al., *Effect of Organoclay Mixture on the Rheological Properties of ABS-Clay Nanocomposites*. Macromolecular Symposia, 2012. 319(1): p. 167-172.
515. Mazzucco, M., et al., *Nanocomposites of ABS/montmorillonite/styrene block copolymers: structural, rheological, mechanical and flammability studies on the effect of organoclays and compatibilizers using statistically designed experiments*. J. Compos. Mater., 2016. 49: p. 1-12.
516. Gao, X., et al., *Influence of processing parameters during ultrasound assisted extrusion on the properties of polycarbonate/carbon nanotubes composites*. Composites Science and Technology, 2017. 144: p. 125-138.
517. Fang, D., et al., *Effects of ionic liquids and thermal annealing on the rheological behavior and electrical properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites*. Polymer, 2018. 148: p. 68-78.
518. Bermudez, M.D., et al., *Abrasive wear under multiscratching of polystyrene plus single-walled carbon nanotube nanocomposites. Effect of sliding direction and modification by ionic liquid*. Applied Surface Science, 2011. 257(21): p. 9073-9081.
519. Espejo, C., et al., *Multi-walled Carbon Nanotube-Imidazolium Tosylate Ionic Liquid Lubricant*. Tribology Letters, 2013. 50(2): p. 127-136.
520. Espejo, C., F.J. Carrion-Vilches y M.D. Bermudez, *Viscoelastic properties and long-term stability of polystyrene-carbon nanotube nanocomposites. Effect of the nature of the carbon nanotubes and modification by ionic liquid*. Polymer Degradation and Stability, 2014. 103: p. 42-48.
521. Arribas, A., et al., *Study of the scratch resistance of polymethylmethacrylate-single walled carbon nanotubes nanocomposites. Effect of modification by a room temperature ionic liquid*, in *Materials and Surface Engineering: Research and Development*, L. ed Oxford: Woodhead Publishing, Editor. 2011, Davim, JP, Ed. p. 1-22.
522. Chang, Y.-H. y K.-F. Lin, *Rheological properties of epoxy/MWCNT suspensions associated with the surface modification of MWCNT by physisorption of aromatic ionic salts*. Materials Chemistry and Physics, 2016. 173: p. 446-451.
523. Gholami, H., et al., *The effect of choline-based ionic liquid on CNTs' arrangement in epoxy resin matrix*. Materials & Design, 2016. 91: p. 180-185.
524. Hameed, N., et al., *Individual dispersion of carbon nanotubes in epoxy via a novel dispersion-curing approach using ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. 15(28): p. 11696-11703.

525. Maka, H., et al., *Influence of hybrid carbon nanofillers on the cure behavior and properties of epoxy materials*. Polimery, 2016. 61(3): p. 181-188.
526. Zheng, X., et al., *Thermal properties and non-isothermal curing kinetics of carbon nanotubes/ionic liquid/epoxy resin systems*. Thermochimica Acta, 2015. 618: p. 18-25.
527. Saurin, N., et al., *Ionic Nanofluids in Tribology*. Lubricants, 2015. 3(4): p. 650-663.
528. Saurín, N., J. Sanes y M.D. Bermúdez, *Self-Healing of Abrasion Damage in Epoxy Resin-Ionic Liquid Nanocomposites*. Tribology Letters, 2015. 58(1). Artículo número: 4.
529. Kohlgrüber, K., *Co-Rotating Twin-Screw Extruders: Fundamentals, Technology and Applications*. Hanser Publishers ed. Munich, 2007.
530. Yoon, P.J., D.L. Hunter y D.R. Paul, *Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation*. Polymer, 2003. 44(18): p. 5341-5354.
531. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2010. 39(1): p. 228-240.
532. Subrahmanyam, K.S., et al., *Covalent and Noncovalent Functionalization and Solubilization of Graphene*. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2009. 1(1): p. 28-31.
533. Tamilarasan, P., T.S. Remya y S. Ramaprabhu, *Ionic Liquid Functionalized Graphene for Carbon Dioxide Capture*. Graphene, 2013. 1(1): p. 3-10.
534. Zheng, Y.P., et al., *Effects of Functionalized MWNTs with GMA on the Properties of PMMA Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. 112(3): p. 1755-1761.
535. Wang, J.L., et al., *Solvent exfoliated graphene for reinforcement of PMMA composites prepared by in situ polymerization*. Materials Chemistry and Physics, 2012. 136(1): p. 43-50.
536. Huang, Y.Y., S.V. Ahir y E.M. Terentjev, *Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix*. Physical Review B, 2006. 73(12). Artículo número: 125422.
537. Gao, X., A.I. Isayev y C. Yi, *Ultrasonic treatment of polycarbonate/carbon nanotubes composites*. Polymer, 2016. 84: p. 209-222.

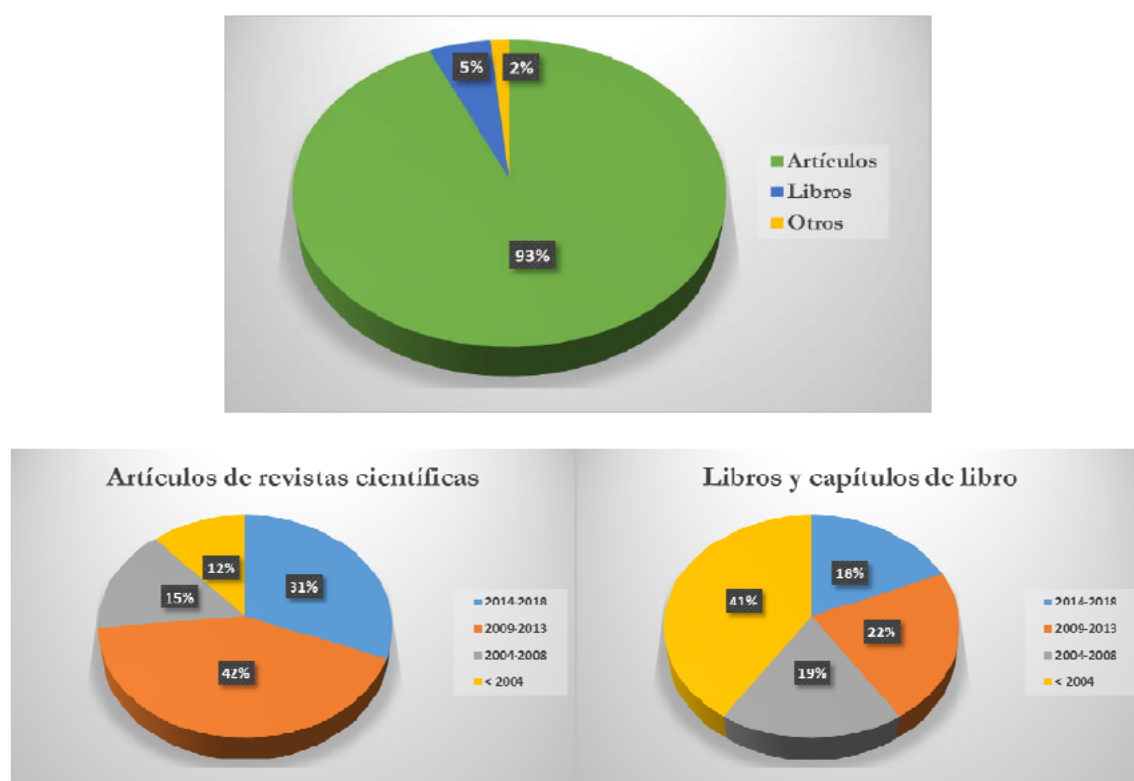
## 6.1. Análisis de la bibliografía empleada

A continuación se muestra un breve análisis cronológico de las fuentes bibliográficas empleadas, agrupándolas en tres categorías:

- Artículos publicados en revistas científicas.
- Libros y capítulos de libros.
- Otros (Normas, patentes, comunicaciones a congresos).

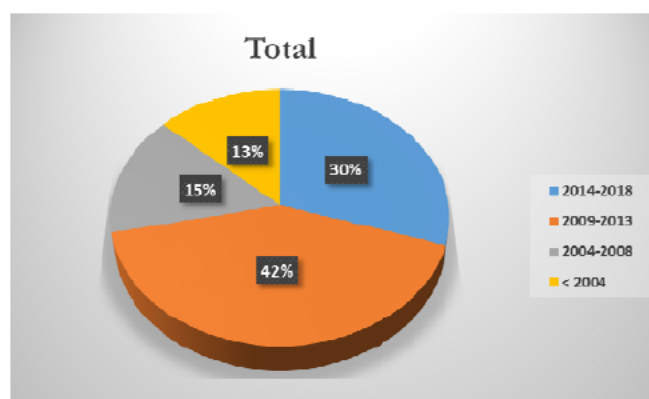
De las 537 fuentes bibliográficas recogidas en la presente memoria, 501 (93,5%) corresponden a artículos publicados en revistas científicas. Como se puede observar en la Figura 6.1, el 31% de estos artículos consultados han sido publicados en los últimos cinco años. Este porcentaje aumenta hasta el 73% si se considera el periodo que comprende a los últimos diez años (2009 – 2018).

En el caso de los libros, el 59 % de los textos científicos empleados corresponden a publicaciones posteriores a 2004. Si bien en este apartado un 41 % de las referencias son de libros anteriores a 2004, éstas corresponden básicamente a libros que a pesar de su antigüedad son de obligada consulta en las temáticas tratadas.



*Figura 6.1. Análisis de la bibliografía empleada.*

Como se puede comprobar en la Figura 6.2, la evolución del total de referencias bibliográficas empleadas en esta Tesis Doctoral indica que el 72 % de todas las referencias hace relación a documentos de los últimos diez años.



*Figura 6.2. Análisis temporal de la revisión bibliográfica empleada.*

## 6.2. Producción científica derivada de la tesis

### Publicaciones o documentos científico-técnicos

*AUTORES:* J. Sanes, P. Lucas, **G. Ojados**, MD. Bermúdez.

*TÍTULO:* Preparación y estudio tribológico de nuevos nanocomposites de resina epoxi con nanotubos de carbono y líquidos iónicos.

*Clave:* CL

Actas del XII Congreso Nacional de Materiales (IBEROMAT 2012). 1-4 (2012)  
(ISBN: 978-84-695-3316-1).

---

*AUTORES:* MD. Bermúdez, F.J. Carrión-Vilches, A.E. Jiménez, J. Sanes, G. Martínez-Nicolás, C. Espejo, T. Espinosa, M. Jiménez, J. Arias, **G. Ojados**, N. González.

*TÍTULO:* Tribological performance and surface interactions of new ionic liquid nanofluids and nanomaterials

*Clave:* CL

Abstracts of papers of THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; Meeting Abstract: 205-COLL; Volume: 244 (2012) (ISSN: 0065-7727).

---

*AUTORES (p.o. de firma):* Bermúdez, M.D.; Carrión, F.J.; Espejo, C.; Sanes, J. and **Ojados, G.**

*TÍTULO:* Tribology of Bulk Polymer Nanocomposites and Nanocomposite Coatings

*Clave:* CL

Tribology of Nanocomposites. Materials Forming, Machining and Tribology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. Chapter 1. 1-18 (2013). (ISBN: 978-3-642-33881-6).

---

*AUTORES:* J. Sanes, F.C. Carrión, C. Espejo, N. Saurín, **G. Ojados**, MD. Bermúdez.

*TÍTULO:* New strategies for the reduction of friction and wear of polymers using ionic liquids and nanophases

*Clave:* CL

Proceedings of the VII Iberian Conference on Tribology (IBERTRIB 2013). 112-113 (2013) (ISBN: 978-972-752-156-2).

---

*AUTORES:* J. Sanes, N. Saurín, F.J. Carrión, **G. Ojados** and M.D. Bermúdez.

*TÍTULO:* Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites.

*Clave:* A

*REF.REVISTA:* Composites Part B-Engineering 105: 149-159 (2016).

---

*AUTORES:* J. Sanes, **G. Ojados**, J. Martínez-Céspedes and A.E. Jiménez.

*TÍTULO:* Educational Experiences on Processing and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Carbon Nanophases.

*Clave:* A

*REF.REVISTA:* Journal of Materials Education 40 (3-4): 107-118 (2018).

---

## **Contribuciones a congresos**

*AUTORES:* J. Sanes, P. Lucas, **G. Ojados**, MD. Bermúdez

*TÍTULO:* Preparación y estudio tribológico de nuevos nanocomposites de resina epoxi con nanotubos de carbono y líquidos iónicos

*TIPO DE PARTICIPACIÓN:* Presentación oral

*CONGRESO:* XII Congreso Nacional de Materiales (IBEROMAT2012)

*LUGAR DE CELEBRACIÓN:* Alicante

*AÑO:* 2012

*AUTORES:* MD. Bermúdez, F.J. Carrión-Vilches, J. Sanes, A.E. Jiménez, G. Martínez-Nicolás, C. Espejo, T. Espinosa, M. Jiménez, J. Arias, **G. Ojados**, N. González.

*TÍTULO:* Tribological performance and surface interactions of new ionic liquid nanofluids and nanomaterials

*TIPO DE PARTICIPACIÓN:* Conferencia plenaria.

*CONGRESO:* IUVESTA-ASESA WORKSHOP. WS-66: Friction under controlled environments S08-WN-INV-08.

*LUGAR DE CELEBRACIÓN:* Ávila.

*AÑO:* 2012

*AUTORES:* MD. Bermúdez, F.J. Carrión-Vilches, A.E. Jiménez, J. Sanes, G. Martínez-Nicolás, C. Espejo, T. Espinosa, M. Jiménez, J. Arias, **G. Ojados**, N. González.

*TÍTULO:* Tribological performance and surface interactions of new ionic liquid nanofluids and nanomaterials

*TIPO DE PARTICIPACIÓN:* Conferencia invitada.

*CONGRESO:* 244TH AMERICAN CHEMICAL SOCIETY NACIONAL MEETING. Colloid and surface chemistry division. Session: C.

*LUGAR DE CELEBRACIÓN:* Filadelfia (EE.UU)

*AÑO:* 2012

*AUTORES:* J. Sanes, FC. Carrión, C. Espejo, N. Saurín, **G. Ojados**, MD. Bermúdez.

*TÍTULO:* New strategies for the reduction of friction and wear of polymers using ionic liquids and nanophases

*TIPO DE PARTICIPACIÓN:* Presentación oral

*CONGRESO:* VII Congreso Ibérico de Tribología (IBERTRIB2013)

*LUGAR DE CELEBRACIÓN:* Universidade do Porto (Portugal).

*AÑO:* 2013

*AUTORES:* N. Saurín; M.D. Avilés; **G. Ojados**; J. Sanes; F.J. Carrión-Vilches; M.D. Bermúdez.

*TÍTULO:* Nuevas dispersiones de líquidos iónicos y nanofases de carbono en matrices de polímeros. Caracterización, propiedades y comportamiento tribológico

*TIPO DE PARTICIPACIÓN:* Presentación oral

*CONGRESO:* XIV Congreso Nacional de Materiales (IBEROMAT 2016)

*LUGAR DE CELEBRACIÓN:* Gijón, España

*AÑO:* 2016



## 7. Anexo I

---

## 7. Anexo I.

### 7.1. Resultados de los ensayos dinámico-mecánicos

*Tabla 7.1. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME.*

Material Extruido	Muestra	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
		E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAPG	1	3263	118,56	227,6	119,21	1,64	136,86
	2	3181	119,01	225,8	119,41	1,66	136,55
	3	3247	118,51	226,9	117,26	1,58	136,74
AAPN	1	3054	120,2	246,1	118,89	1,63	137,01
	2	3170	119,78	254,1	120,01	1,62	137,64
	3	3134	120,42	239,5	119,07	1,63	136,24
AAPI	1	2994	119,18	240,5	119,23	1,68	136,47
	2	3061	120,03	250,1	118,98	1,62	136,41
	3	3101	119,45	228,8	119,71	1,69	136,71
rAAPG	1	2911	120,01	246,1	118,81	1,59	138,12
	2	2958	120,12	257,4	118,26	1,56	137,92
	3	3088	120,13	252,9	120,3	1,55	137,8
rAAPN	1	3096	118,97	245,8	119,89	1,64	137,84
	2	3198	119,53	225,8	119,92	1,58	136,24
	3	2995	118,42	229,9	119,61	1,63	137,89
rAAPI	1	3149	119,49	252,1	118,45	1,65	138,89
	2	2878	118,69	248,7	118,89	1,62	138,45
	3	3084	118,8	245,1	119,14	1,66	138,67
Valor medio		3087	119,41	241,3	119,17	1,62	137,36
Coef. Variación (%)		3,52	0,55	4,55	0,61	2,43	0,64

*Tabla 7.2. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME.*

Material Extruido	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAPG	3230	118,69	226,8	118,63	1,62	136,72
	1,35	0,23	0,40	1,00	2,63	0,11
AAPN	3119	120,13	246,6	119,32	1,63	136,96
	1,90	0,27	2,97	0,50	0,42	0,51
AAPI	3052	119,55	239,8	119,31	1,66	136,53
	1,77	0,36	4,45	0,31	2,30	0,12
rAAPG	2986	120,09	252,1	119,12	1,57	137,95
	3,07	0,06	2,26	0,89	1,33	0,12
rAAPN	3096	118,97	233,8	119,81	1,62	137,32
	3,28	0,47	4,52	0,14	1,99	0,68
rAAPI	3037	118,99	248,6	118,83	1,64	138,67
	4,66	0,36	1,41	0,29	1,27	0,16

Tabla 7.3. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABPG	1	2710	118,51	220,7	119,3	1,65	137,69
	2	2821	119,19	219,1	119,5	1,64	136,58
	3	2841	117,84	222,4	118,39	1,61	137,75
ABPN	1	3087	119,23	258,5	119,45	1,68	135,81
	2	2987	118,56	247,8	118,54	1,60	136,91
	3	3028	119,12	236,1	119,22	1,69	136,05
ABPI	1	2729	118,61	223,5	118,84	1,65	137,05
	2	2985	119,13	232,2	119,02	1,59	136,14
	3	2859	118,01	220,1	119,1	1,62	136,59
rABPG	1	2714	119,08	252,5	119,96	1,61	136,97
	2	2703	118,25	241,4	118,09	1,57	137,69
	3	2704	120,01	235,5	118,9	1,56	138,49
rABPN	1	3334	119,12	268,6	119,51	1,58	138,45
	2	3241	119,85	260,8	118,88	1,60	137,55
	3	3280	117,7	261,9	118,58	1,60	137,84
rABPI	1	3188	118,76	249	118,92	1,71	136,01
	2	3047	119,95	260,6	118,58	1,69	137,12
	3	2989	117,89	239,6	119,25	1,68	135,71
Valor medio		2958	118,82	241,7	118,98	1,63	137,02
Coef. Variación (%)		7,13	0,60	6,83	0,39	2,81	0,64

Tabla 7.4. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido		E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABPG		2791	118,51	220,7	119,06	1,63	137,34
		2,53	0,57	0,75	0,50	1,27	0,48
ABPN		3034	118,97	247,5	118,88	1,66	136,26
		1,66	0,30	4,53	0,40	2,98	0,42
ABPI		2858	118,58	225,3	118,99	1,62	136,59
		4,48	0,47	2,77	0,11	1,85	0,33
rABPG		2707	119,11	243,1	118,98	1,58	137,72
		0,22	0,74	3,55	0,79	1,67	0,55
rABPN		3285	118,89	263,8	118,99	1,59	137,95
		1,42	0,92	1,60	0,40	0,72	0,33
rABPI		3075	118,87	249,7	118,92	1,69	136,28
		3,33	0,87	4,21	0,28	0,90	0,55

Tabla 7.5. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME.

Material Extruido	Muestra	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
		E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAPG	1	3300	119,16	268,6	120,43	1,71	137,69
	2	3144	118,71	271,6	119,98	1,66	137,91
	3	3187	120,13	264,9	118,59	1,69	138,00
BAPN	1	3018	119,28	223,4	118,79	1,67	138,15
	2	2926	118,25	232,1	118,16	1,58	136,74
	3	2841	119,98	220,3	120,28	1,62	137,85
BAPI	1	3176	119,18	239,1	118,99	1,58	136,84
	2	2996	118,35	220,8	120,14	1,56	137,68
	3	3087	120,05	221,9	119,01	1,55	138,49
rBAPG	1	3326	119,11	267,5	118,95	1,71	136,93
	2	3385	118,83	269,7	119,15	1,69	137,75
	3	3316	120,53	253,1	118,58	1,64	136,54
rBAPN	1	3136	119,46	227,4	119,89	1,71	136,80
	2	2842	118,65	242,1	118,84	1,70	137,62
	3	2956	120,03	225,3	119,82	1,67	138,57
rBAPI	1	3340	119,15	225,6	118,91	1,68	138,27
	2	3198	118,72	236,7	120,04	1,56	137,59
	3	3305	120,13	223,4	119,01	1,63	136,97
Valor medio		<b>3138</b>	<b>119,30</b>	<b>240,8</b>	<b>119,28</b>	<b>1,65</b>	<b>137,61</b>
Coef. Variación (%)		<b>5,58</b>	<b>0,57</b>	<b>8,14</b>	<b>0,58</b>	<b>3,40</b>	<b>0,47</b>

Tabla 7.6. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME.

Material Extruido	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAPG	3210	119,33	268,4	119,67	1,69	137,87
	2,51	0,61	1,25	0,80	1,49	0,12
BAPN	2928	119,17	225,3	119,08	1,62	137,58
	3,02	0,73	2,72	0,91	2,78	0,54
BAPI	3086	119,19	227,3	119,38	1,56	137,67
	2,92	0,71	4,52	0,55	0,98	0,60
rBAPG	3342	119,49	263,4	118,89	1,68	137,07
	1,12	0,76	3,42	0,24	2,15	0,45
rBAPN	2978	119,38	<b>231,6</b>	119,52	1,69	137,66
	4,98	0,58	3,95	0,49	1,23	0,64
rBAPI	3281	119,33	<b>228,6</b>	119,32	1,62	137,61
	2,25	0,61	3,12	0,52	3,71	0,47

Tabla 7.7. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA puras extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E"/E') tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBPG	1	3242	116,46	251,5	119,12	1,70	138,18
	2	3070	117,41	237,8	118,04	1,69	136,94
	3	3167	116	230,5	116,86	1,65	137,65
BBPN	1	3256	118,5	242,1	119,44	1,69	137,01
	2	3157	119,13	222,1	117,72	1,67	136,84
	3	3245	117,82	223,5	119,52	1,67	136,6
BBPI	1	3083	118,01	246,2	119,26	1,69	137,31
	2	3129	120,06	257,4	118,14	1,68	136,11
	3	2945	117,06	250,5	116,86	1,66	137,64
rBBPG	1	3320	116,29	229,9	118,26	1,67	137,27
	2	3125	117,48	248,1	117,09	1,71	136,84
	3	3258	116,28	226,3	116,16	1,67	136,69
rBBPN	1	3201	119,38	228,5	120,35	1,70	137,13
	2	3096	118,65	222,8	120,54	1,65	138,11
	3	3163	120,02	223,2	119,97	1,69	136,87
rBBPI	1	3220	120,14	232,4	120,25	1,69	136,9
	2	3158	119,05	248,2	120,34	1,68	137,71
	3	3089	120,08	227,8	120,31	1,66	136,14
Valor medio		3162	118,06	235,8	118,54	1,68	137,13
Coef. Variación (%)		2,82	1,19	5,04	1,21	1,06	0,40

Tabla 7.8. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA puros extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido		E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E"/E') tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBPG		3160	116,70	239,9	118,01	1,68	137,59
		2,73	0,53	4,44	0,96	1,57	0,45
BBPN		3219	118,48	229,2	118,62	1,68	136,82
		1,69	0,55	4,87	1,07	0,69	0,15
BBPI		3052	118,38	251,4	118,09	1,68	137,02
		3,14	1,30	2,25	1,02	0,91	0,59
rBBPG		3234	116,68	234,8	117,17	1,68	136,93
		3,08	0,59	4,98	0,90	1,37	0,22
rBBPN		3153	119,35	224,8	120,29	1,68	137,37
		1,69	0,57	1,42	0,24	1,57	0,48
rBBPI		3156	119,76	236,1	120,3	1,68	136,92
		2,08	0,51	4,53	0,04	0,91	0,57

Tabla 7.9. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAMG	1	2805	119,23	220,8	117,63	1,64	137,03
	2	2840	118,79	221,3	118,81	1,63	139,02
	3	2596	118,21	219,6	117,92	1,62	136,70
rAAMG	1	3265	119,21	247,0	119,90	1,64	139,42
	2	3045	120,30	251,4	118,49	1,68	138,24
	3	3186	118,26	239,5	117,59	1,62	137,45
Valor medio		2956	119,00	233,3	118,39	1,64	137,98
Coef. Variación (%)		8,59	0,65	6,19	0,75	1,36	0,80

Tabla 7.10. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAMG	2747	118,74	220,6	118,12	1,63	137,58
	4,80	0,43	0,40	0,52	0,61	0,91
rAAMG	3165	119,26	246,0	118,66	1,65	138,37
	3,52	0,86	2,44	0,98	1,86	0,72

Tabla 7.11. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABMG	1	3377	118,75	258,7	119,51	1,70	139,25
	2	3298	119,81	255,9	117,81	1,65	139,14
	3	3359	118,21	251,4	118,25	1,69	139,47
rABMG	1	2956	120,04	234,4	119,72	1,69	137,12
	2	3254	119,51	256,7	117,45	1,63	138,02
	3	3090	118,05	245,1	119,69	1,62	136,05
Valor medio		3222	119,06	250,4	118,74	1,66	138,18
Coef. Variación (%)		5,15	0,71	3,68	0,86	2,06	0,99

Tabla 7.12. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABMG	3345	118,92	255,3	118,52	1,68	139,29
	1,24	0,68	1,44	0,74	1,55	0,12
rABMG	3100	119,20	245,4	118,95	1,65	137,06
	4,81	0,87	4,54	1,09	2,30	0,72

Tabla 7.13. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAMG	1	3105	119,49	257,8	120,21	1,69	138,04
	2	3184	120,09	249,6	119,45	1,66	137,26
	3	2890	118,16	248,3	117,85	1,69	136,18
rBAMG	1	3357	120,19	260,5	121,25	1,69	139,24
	2	3286	119,29	258,9	119,56	1,70	137,78
	3	3371	119,85	259,6	119,85	1,69	136,55
Valor medio		3199	119,51	255,8	119,70	1,69	137,51
Coef. Variación (%)		5,71	0,62	2,10	0,93	0,83	0,80

Tabla 7.14. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAMG	3060	119,25	251,9	119,17	1,68	137,16
	4,97	0,83	2,04	1,01	1,03	0,68
rBAMG	3338	119,78	259,7	120,22	1,69	137,86
	1,37	0,38	0,31	0,75	0,30	0,98

Tabla 7.15. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBMG	1	3285	118,87	241,1	118,23	1,70	137,02
	2	2982	119,69	251,3	119,45	1,69	138,12
	3	3205	118,12	230,1	117,89	1,69	136,25
rBBMG	1	3005	120,21	227,1	121,21	1,70	137,49
	2	2821	118,63	238,5	119,84	1,65	136,91
	3	2769	119,65	228,4	117,81	1,69	137,46
Valor medio		3011	119,20	236,1	119,07	1,69	137,21
Coef. Variación (%)		6,78	0,66	3,97	1,13	1,10	0,46

Tabla 7.16. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBMG	3157	118,89	240,9	118,52	1,69	137,13
	4,97	0,66	4,40	0,69	0,34	0,69
rBBMG	2865	119,50	231,3	119,62	1,68	137,29
	4,33	0,67	2,70	1,43	1,55	0,24

Tabla 7.17. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAMN	1	2775	120,23	246,8	119,16	1,63	137,49
	2	2978	118,79	237,5	118,75	1,63	139,22
	3	2996	117,21	239,3	117,78	1,61	136,71
rAAMN	1	2929	119,98	237,6	121,29	1,67	138,45
	2	2811	121,69	250,4	119,61	1,66	139,21
	3	2725	119,26	229,8	119,84	1,69	137,69
Valor medio		2869	119,53	240,2	119,41	1,65	138,13
Coef. Variación (%)		3,96	1,26	3,06	0,98	1,78	0,73

Tabla 7.18. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAMN	2916	118,74	241,2	118,56	1,62	137,81
	4,21	1,27	2,05	0,60	0,71	0,93
rAAMN	2822	120,31	239,3	120,25	1,67	138,45
	3,63	1,04	4,35	0,76	0,95	0,55

Tabla 7.19. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABMN	1	3377	120,36	259,7	120,31	1,63	137,13
	2	3306	119,51	252,6	119,46	1,63	138,19
	3	3165	118,15	248,4	117,95	1,61	136,84
rABMN	1	3089	118,54	253,9	121,01	1,62	137,74
	2	3298	120,51	239,3	119,44	1,63	136,45
	3	3359	118,45	258,6	117,18	1,64	136,87
Valor medio		3266	119,25	252,1	119,23	1,63	137,20
Coef. Variación (%)		3,49	0,86	2,97	1,20	0,63	0,47

Tabla 7.20. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABMN	3283	119,34	253,6	119,24	1,62	137,39
	3,29	0,93	2,25	1,00	0,71	0,52
rABMN	3249	119,17	250,6	119,21	1,63	137,02
	4,36	0,98	4,02	1,62	0,61	0,48



Tabla 7.21. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-NT extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAMN	1	2986	121,79	238,7	121,84	1,62	136,86
	2	3250	118,21	250,3	118,89	1,68	138,52
	3	3068	119,92	230,0	119,94	1,64	137,14
rBAMN	1	3209	120,80	241,1	121,59	1,68	136,16
	2	3298	118,19	250,4	119,61	1,65	136,24
	3	3164	120,92	237,7	120,94	1,65	138,50
Valor medio		3163	119,97	241,4	120,47	1,65	137,24
Coef. Variación (%)		3,69	1,25	3,27	0,97	1,41	0,77

Tabla 7.22. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAMN	3101	119,97	239,7	120,22	1,65	137,51
	4,36	1,49	4,25	1,24	1,86	0,65
rBAMN	3224	119,97	243,1	120,71	1,66	136,97
	2,12	1,29	2,70	0,84	1,04	0,97

Tabla 7.23. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%G-NT extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBMN	1	2601	119,87	235,6	120,96	1,66	136,74
	2	2720	118,53	251,4	119,08	1,67	138,76
	3	2465	119,65	230,3	117,71	1,66	136,65
rBBMN	1	2725	121,71	225,4	119,87	1,66	137,15
	2	2492	118,11	217,1	121,52	1,66	138,41
	3	2697	119,78	218,4	119,87	1,67	137,18
Valor medio		2617	119,61	229,7	119,84	1,66	137,48
Coef. Variación (%)		4,45	1,05	5,55	1,13	0,39	0,65

Tabla 7.24. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-NT extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E'' (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBMN	2595	119,35	239,1	119,25	1,66	137,38
	4,92	0,60	4,61	1,37	0,43	0,87
rBBMN	2638	119,87	220,3	120,42	1,66	137,58
	4,82	1,50	2,03	0,79	0,43	0,52

Tabla 7.25. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI extruidas con el perfil de alta temperatura y alta SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAMI	1	2495	119,01	228,1	118,04	1,62	136,82
	2	2648	118,69	238,5	117,45	1,63	138,84
	3	2421	118,29	229,3	117,51	1,61	136,74
rAAMI	1	2569	120,25	240,9	121,59	1,70	137,23
	2	2727	121,69	249,2	120,61	1,69	139,12
	3	2485	118,16	234,5	119,84	1,69	136,21
Valor medio		2558	119,35	236,8	119,17	1,66	137,49
Coef. Variación (%)		4,45	1,15	3,33	1,47	2,46	0,87

Tabla 7.26. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de alta temperatura y alta SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
AAMI	2521	118,66	232,0	117,67	1,62	137,47
	4,59	0,30	2,45	0,28	0,62	0,87
rAAMI	2594	120,03	241,5	120,68	1,69	137,52
	4,74	1,48	3,05	0,73	0,34	1,07

Tabla 7.27. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI extruidas con el perfil de alta temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABMI	1	3295	118,55	254,9	117,61	1,65	136,48
	2	3346	119,85	238,3	118,75	1,65	136,25
	3	3105	117,65	258,6	117,90	1,68	137,82
rABMI	1	2915	118,43	241,8	117,96	1,69	136,14
	2	3122	119,51	248,3	118,98	1,66	136,25
	3	2886	117,95	229,1	117,25	1,67	137,12
Valor medio		3112	118,66	245,2	118,08	1,67	136,68
Coef. Variación (%)		6,07	0,73	4,47	0,56	0,98	0,48

Tabla 7.28. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de alta temperatura y baja SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
ABMI	3249	118,68	250,6	118,09	1,66	136,85
	3,91	0,93	4,31	0,50	1,04	0,62
rABMI	2974	118,63	239,8	118,06	1,67	136,50
	4,33	0,67	4,07	0,74	0,91	0,39

Tabla 7.29. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%GO-LI extruidas con el perfil de baja temperatura y alta SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAMI	1	3033	119,74	241,6	119,84	1,67	137,23
	2	3185	118,84	250,1	117,48	1,66	138,91
	3	2906	117,62	235,3	119,61	1,66	136,71
rBAMI	1	2989	120,21	218,4	121,90	1,66	138,04
	2	2872	121,60	217,1	121,80	1,66	139,02
	3	2730	119,54	217,4	120,90	1,67	136,24
Valor medio		2953	119,59	230,0	120,26	1,66	137,69
Coef. Variación (%)		5,25	1,12	6,23	1,38	0,31	0,84

Tabla 7.30. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de baja temperatura y alta SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BAMI	3041	118,73	242,3	118,98	1,66	137,62
	4,59	0,90	3,06	1,09	0,35	0,84
rBAMI	2864	120,45	217,6	121,53	1,66	137,77
	4,53	0,87	0,31	0,45	0,35	1,02

Tabla 7.31. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de PMMA+0,5%G-LI extruidas con el perfil de baja temperatura y baja SME.

		Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	Muestra	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBMI	1	3085	118,71	235,4	117,41	1,69	136,39
	2	3174	119,39	257,6	118,57	1,66	139,02
	3	2885	118,13	240,1	119,45	1,67	136,90
rBBMI	1	2705	120,51	230,6	121,47	1,67	139,22
	2	2482	118,67	219,1	118,91	1,66	137,12
	3	2687	119,68	218,4	119,51	1,69	136,81
Valor medio		2836	119,18	233,5	119,22	1,67	137,72
Coef. Variación (%)		9,24	0,72	6,27	1,12	0,83	0,95

Tabla 7.32. Valores medios y coeficientes de variación (%) de los materiales de PMMA+0,5%GO-LI extruidos con el perfil de baja temperatura y baja SME.

	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida		Tangente de pérdida	
Material Extruido	E' (MPa)	"Onset" Tg1 (°C)	E" (MPa)	"Máximo" Tg2 (°C)	(E'')/E' tan $\delta$	"Máximo" Tg3 (°C)
BBMI	3048	118,74	244,4	118,48	1,67	137,44
	4,86	0,53	4,79	0,86	0,91	1,01
rBBMI	2625	119,62	222,7	119,96	1,67	137,72
	4,72	0,77	3,08	1,12	0,95	0,95

Tabla 7.33. Valores medios y coeficientes de variación (%) del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.

Perfil de Temperatura	Alto		Bajo	
SME	Alto	Bajo	Alto	Bajo
	$E'$ (MPa)		$E'$ (MPa)	
PMMA	3087 (3,52)	2958 (7,13)	3138 (5,58)	3162 (2,82)
PMMA+0,5%GO	2956 (8,59)	3222 (5,15)	3199 (5,71)	3011 (6,78)
PMMA+0,5%GO-NT	2869 (3,96)	3266 (3,49)	3163 (3,69)	2617 (4,45)
PMMA+0,5%GO-LI	2558 (4,45)	3112 (6,07)	2953 (5,25)	2836 (9,24)

Tabla 7.34. Valores medios y coeficientes de variación (%) del módulo de pérdida ( $E''$ ) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.

Perfil de Temperatura	Alto		Bajo	
SME	Alto	Bajo	Alto	Bajo
	$E''$ (MPa)		$E''$ (MPa)	
PMMA	241,3 (4,55)	241,7 (6,83)	240,8 (8,14)	235,8 (5,04)
PMMA+0,5%GO	233,3 (6,19)	250,4 (3,68)	255,8 (2,10)	236,1 (3,97)
PMMA+0,5%GO-NT	240,2 (3,06)	252,1 (2,97)	241,4 (3,27)	229,7 (5,55)
PMMA+0,5%GO-LI	236,8 (3,33)	245,2 (4,47)	230,0 (6,23)	233,5 (6,27)

Tabla 7.35. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.

Perfil de Temperatura	Alto		Bajo	
SME	Alto	Bajo	Alto	Bajo
	$\tan \delta (E''/E')$		$\tan \delta (E''/E')$	
PMMA	1,62 (2,43)	1,63 (2,81)	1,65 (3,40)	1,68 (1,06)
PMMA+0,5%GO	1,64 (1,36)	1,66 (2,06)	1,69 (0,83)	1,69 (1,10)
PMMA+0,5%GO-NT	1,65 (1,78)	1,63 (0,63)	1,65 (1,41)	1,66 (0,39)
PMMA+0,5%GO-LI	1,66 (2,46)	1,67 (0,98)	1,66 (0,31)	1,67 (0,83)

*Tabla 7.36. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la temperatura de transición vítrea determinada en el “Onset” de E’ (Tg1) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.*

Perfil de Temperatura	Alto		Bajo	
SME	Alto	Bajo	Alto	Bajo
	Tg1 (°C)		Tg1 (°C)	
<b>PMMA</b>	119,41 (0,55)	118,82 (0,60)	119,30 (0,57)	118,06 (1,19)
<b>PMMA+0,5%GO</b>	119,00 (0,65)	119,06 (0,71)	119,51 (0,62)	119,20 (0,66)
<b>PMMA+0,5%GO-NT</b>	119,53 (1,26)	119,25 (0,86)	119,97 (1,25)	119,61 (1,05)
<b>PMMA+0,5%GO-LI</b>	119,35 (1,15)	118,66 (0,73)	119,59 (1,12)	119,18 (0,72)

*Tabla 7.37. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la temperatura de transición vítrea determinada en el máximo de E’’ (Tg2) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.*

Perfil de Temperatura	Alto		Bajo	
SME	Alto	Bajo	Alto	Bajo
	Tg2 (°C)		Tg2 (°C)	
<b>PMMA</b>	119,17 (0,61)	118,98 (0,39)	119,28 (0,58)	118,54 (1,21)
<b>PMMA+0,5%GO</b>	118,39 (0,75)	118,74 (0,86)	119,70 (0,93)	119,07 (1,13)
<b>PMMA+0,5%GO-NT</b>	119,41 (0,98)	119,23 (1,20)	120,47 (0,97)	119,84 (1,13)
<b>PMMA+0,5%GO-LI</b>	119,17 (1,47)	118,06 (0,56)	120,26 (1,38)	119,22 (1,12)

*Tabla 7.38. Valores medios y coeficientes de variación (%) de la temperatura de transición vítrea determinada en el máximo de la tangente de pérdida (Tg3) para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados.*

Perfil de Temperatura	Alto		Bajo	
SME	Alto	Bajo	Alto	Bajo
	Tg3 (°C)		Tg3 (°C)	
<b>PMMA</b>	137,36 (0,64)	137,02 (0,64)	137,61 (0,47)	137,13 (0,40)
<b>PMMA+0,5%GO</b>	137,98 (0,80)	138,18 (0,99)	137,51 (0,80)	137,21 (0,46)
<b>PMMA+0,5%GO-NT</b>	138,13 (0,73)	137,20 (0,47)	137,24 (0,77)	137,48 (0,65)
<b>PMMA+0,5%GO-LI</b>	137,49 (0,87)	136,68 (0,48)	137,69 (0,84)	137,72 (0,95)

## 7.2. Análisis estadístico

Como se comentó en el Apartado 3.3.5, una vez realizadas las ejecuciones experimentales, los resultados de las variables respuesta se introducen en el software y se analizan estadísticamente los resultados.

A continuación, de acuerdo al diseño de experimentos propuesto (factorial completo de 4 factores con 2x2x2x3 niveles), se muestran las tablas de análisis de varianza para los factores considerados y sus interacciones así como los diagramas de efectos principales en las respuestas debidos a los factores individuales y a las interacciones indicadas en las tablas ANOVA.

Para los factores e interacciones de factores que aparecen como significativos en las tablas y diagramas anteriores, se mostrarán además los gráficos de efectos principales, de interacciones y de residuos. Estos últimos se utilizan para comprobar “a posteriori” que se cumplen las hipótesis bajo las cuales la técnica del análisis de varianza es válida y que son residuos normales, independientes y homocedásticos.

De acuerdo al diseño experimental establecido, las variables analizadas son las propiedades dinámico-mecánicas: módulo de almacenamiento ( $E'$ ), módulo de pérdida ( $E''$ ), factor de disipación ( $\tan \delta$ ) y las temperaturas de transición vítrea, obtenidas bien a partir del “onset” de la curva del módulo de almacenamiento ( $Tg1$ ) o a partir del máximo de la curva del módulo de pérdida ( $Tg2$ ), tal como se establece en la norma ASTM D 4065-200.

### 7.2.1. Módulo de almacenamiento ( $E'$ )

**Factorial Regression:  $E'$  (MPa) versus Perfil  $T^a$ , SME, % NF y Tipo NF**

Factor Information		
Factor	Levels	Values
Perfil $T^a$	2	Alto, Bajo
SME (KWh/Kg)	2	0,2, 0,5
% NF	2	0,0, 0,5
Tipo NF	3	GO, GO-NT, GO-LI
1 réplica		

# Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	23	2127647	92506	4.13	0.000
Linear	5	352512	70502	3.15	0.025
Perfil T <sup>a</sup>	1	71280	71280	3.18	0.087
SME (KWh/Kg)	1	24040	24040	1.07	0.310
% NF	1	178534	178534	7.98	0.009
Tipo NF	2	78659	39330	1.76	0.194
2-Way Interactions	9	819463	91051	4.07	0.003
Perfil T <sup>a</sup> *SME (KWh/Kg)	1	305826	305826	13.66	0.001
Perfil T <sup>a</sup> *% NF	1	76937	76937	3.44	0.076
Perfil T <sup>a</sup> *Tipo NF	2	144970	72485	3.24	0.057
SME (KWh/Kg)*% NF	1	54257	54257	2.42	0.133
SME (KWh/Kg)*Tipo NF	2	77158	38579	1.72	0.200
% NF*Tipo NF	2	160315	80157	3.58	0.044
3-Way Interactions	7	865785	123684	5.53	0.001
Perfil T <sup>a</sup> *SME (KWh/Kg)*% NF	1	671328	671328	29.99	0.000
Perfil T <sup>a</sup> *SME (KWh/Kg)*Tipo NF	2	82388	41194	1.84	0.180
Perfil T <sup>a</sup> *% NF*Tipo NF	2	52638	26319	1.18	0.326
SME (KWh/Kg)*% NF*Tipo NF	2	59431	29715	1.33	0.284
4-Way Interactions	2	89887	44944	2.01	0.156
Perfil T <sup>a</sup> *SME (KWh/Kg)*% NF*Tipo NF	2	89887	44944	2.01	0.156
Error	24	537191	22383		
Total	47	2664839			

El análisis de los gráficos de residuos (Figura 7.1) muestra que se cumplen las hipótesis bajo las cuales el análisis de varianza es válido. Es decir, son residuos normales, independientes y homocedásticos.

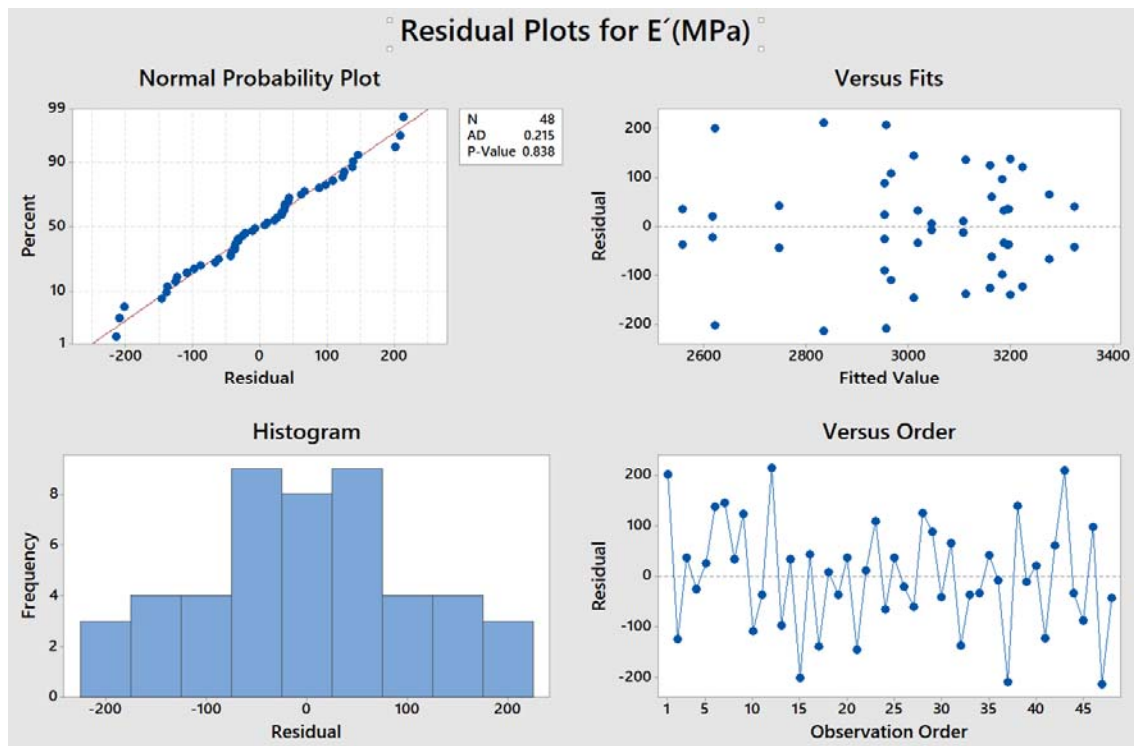


Figura 7.1. Gráficos de residuos del ANOVA para el módulo de almacenamiento ( $E'$ ).

De acuerdo con los resultados del análisis de varianza realizado son significativos para el Módulo de almacenamiento ( $E'$ ) a un nivel de confianza  $\geq$  al 95%, el factor “% NF” (valor  $P=0,009$ ), las interacciones de segundo orden “Perfil de  $T^a$  \* SME” (Valor  $P= 0,001$ ). “%NF \* tipo NF” (valor  $P= 0,044$ ) y la interacción de tercer orden “Perfil de  $T^a$  \* SME\* %NF” (valor  $P= 0,000$ ).

A continuación, en la Figura 7.2, se muestran los gráficos de efectos principales.

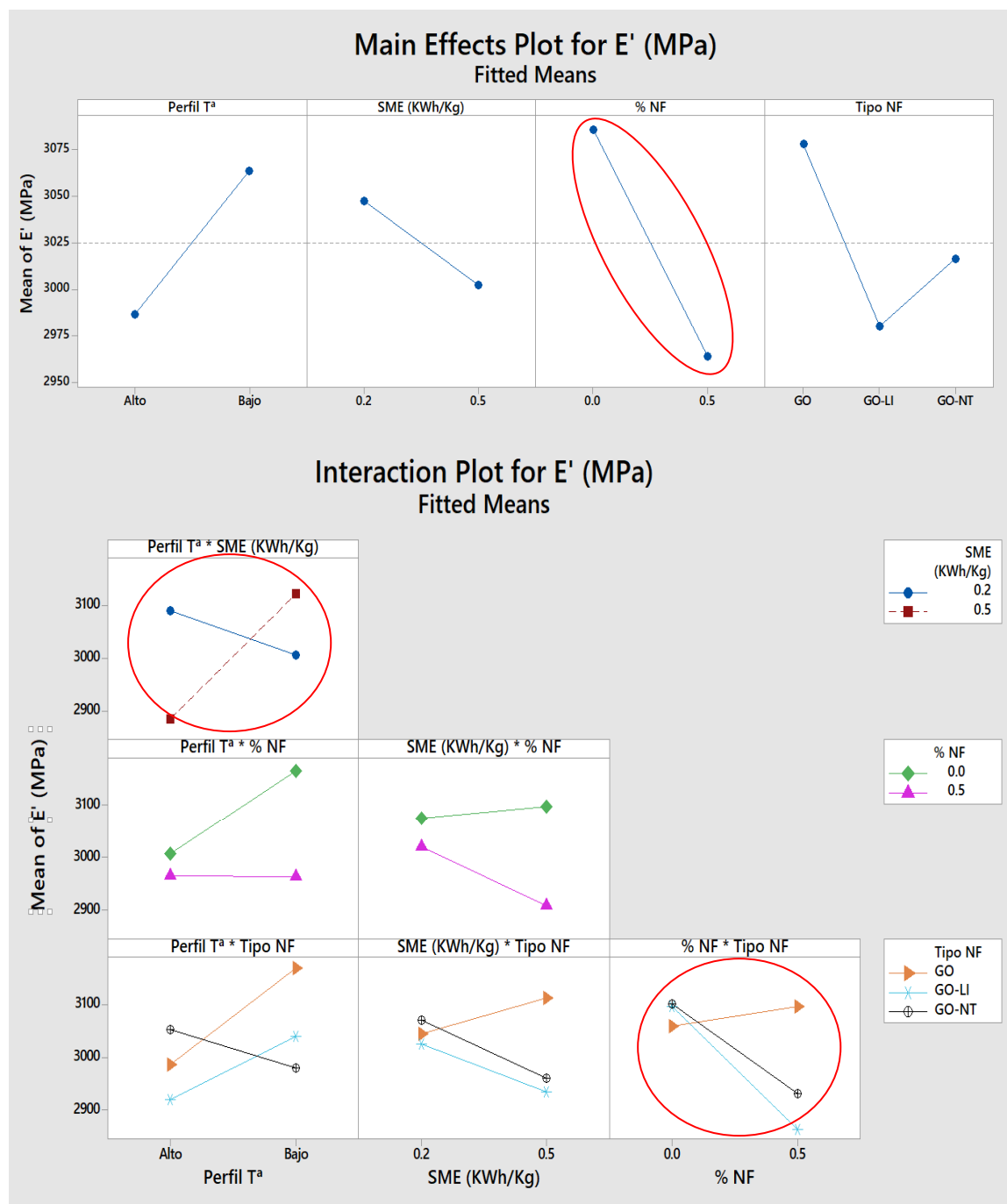


Figura 7.2. Gráficas de efectos principales para el módulo de almacenamiento ( $E'$ ).

Cuando en el análisis de varianza se muestran significativos factores e interacciones que a su vez forman parte de interacciones de orden superior que también son significativas para el nivel de confianza considerado, solo se consideran como significativas las interacciones



de mayor orden en las que aparecen dichos factores o interacciones de orden inferior. La razón de esto es que estos últimos al interactuar con otros factores, su efecto ya no depende únicamente de los valores de ellos sino también de los valores que toman los otros factores con los que interactúan.

Por tanto, consideramos significativas a un nivel de confianza  $\geq$  al 95% para el módulo de almacenamiento (E') la interacción de segundo orden “%NF \* tipo NF” (valor P= 0,044) y la interacción de tercer orden “Perfil de Tª\*SME\*%NF” (valor P= 0,000).

Del análisis estadístico realizado, se deduce que todos los factores considerados influyen ligeramente y de forma compleja sobre el módulo de almacenamiento y por lo tanto sobre la rigidez de los nanocomposites preparados con las distintas nanofases.

El valor alto del factor energía mecánica específica (SME) puede dar lugar a una mejor dispersión de la nanofase en el polímero lo que conllevaría un aumento del módulo de almacenamiento, aunque este valor del módulo se puede ver afectado en sentido contrario debido a una pérdida incipiente de peso molecular por rotura y acortamiento de las cadenas de polímero. Si esto lo combinamos con los dos perfiles de temperaturas seleccionados (bajo y alto) que también influyen sobre la viscosidad de la matriz polimérica afectando por tanto a la dispersión de las nanofases y a la estabilidad térmica de las cadenas de PMMA, lo que se observa macroscópicamente es el resultado neto de todos esos efectos combinados.

Por otro lado, el tipo de nanofase empleada a la concentración utilizada también tiene una influencia estadísticamente significativa (interacción Tipo NF\*%NF), observándose en el gráfico de efectos principales que el valor del módulo de almacenamiento disminuye cuando se emplean las nanofases híbridas (GO-NT y GO-LI), lo que indica el efecto plastificante de estas nanofases en el PMMA.

## 7.2.2. Temperatura de transición vítrea (Tg1)

### **Factorial Regression: Tg1 (°C) a partir del módulo de almacenamiento versus Perfil Tª, SME, % NF y Tipo NF**

Factor Information		
Factor	Levels	Values
Perfil Tª	2	Alto, Bajo
SME (KWh/Kg)	2	0.2, 0.5
% NF	2	0.0, 0.5
Tipo NF	3	GO, GO-NT, GO-LI
1 réplica		

## Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	23	17.3050	0.75239	2.23	0.029
Linear	5	8.0041	1.60081	4.74	0.004
Perfil T <sup>a</sup>	1	0.0002	0.00019	0.00	0.981
SME (KWh/Kg)	1	3.8212	3.82120	11.31	0.003
% NF	1	1.9617	1.96165	5.80	0.024
Tipo NF	2	2.2210	1.11051	3.29	0.055
2-Way Interactions	9	4.6561	0.51734	1.53	0.194
Perfil T <sup>a</sup> *SME	1	0.3053	0.30533	0.90	0.351
Perfil T <sup>a</sup> *% NF	1	1.3652	1.36520	4.04	0.056
Perfil T <sup>a</sup> *Tipo NF	2	0.8664	0.43319	1.28	0.296
SME*% NF	1	0.8811	0.88107	2.61	0.119
SME*Tipo NF	2	0.6784	0.33918	1.00	0.381
% NF*Tipo NF	2	0.5597	0.27987	0.83	0.449
3-Way Interactions	7	3.8829	0.55470	1.64	0.172
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF	1	0.1072	0.10719	0.32	0.579
Perfil T <sup>a</sup> *SME*Tipo NF	2	1.4153	0.70763	2.09	0.145
Perfil T <sup>a</sup> *% NF*Tipo NF	2	0.7790	0.38952	1.15	0.333
SME*% NF*Tipo NF	2	1.5814	0.79070	2.34	0.118
4-Way Interactions	2	0.7619	0.38096	1.13	0.341
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF*Tipo NF	2	0.7619	0.38096	1.13	0.341
Error	24	8.1120	0.33800		
Total	47	25.4170			

El análisis de los gráficos de residuos (Figura 7.3) muestra que se cumplen las hipótesis bajo las cuales el análisis de varianza es válido para Tg1. Es decir, son residuos normales, independientes y homocedásticos.

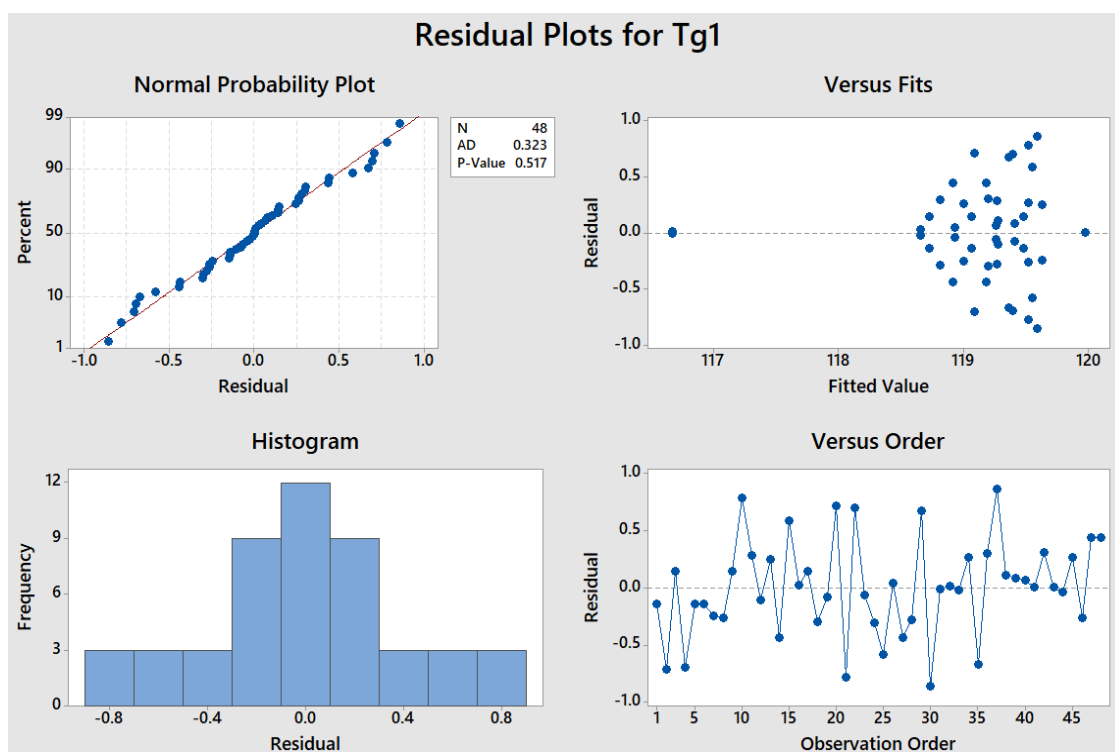


Figura 7.3. Gráficos de residuos del ANOVA para Tg1.

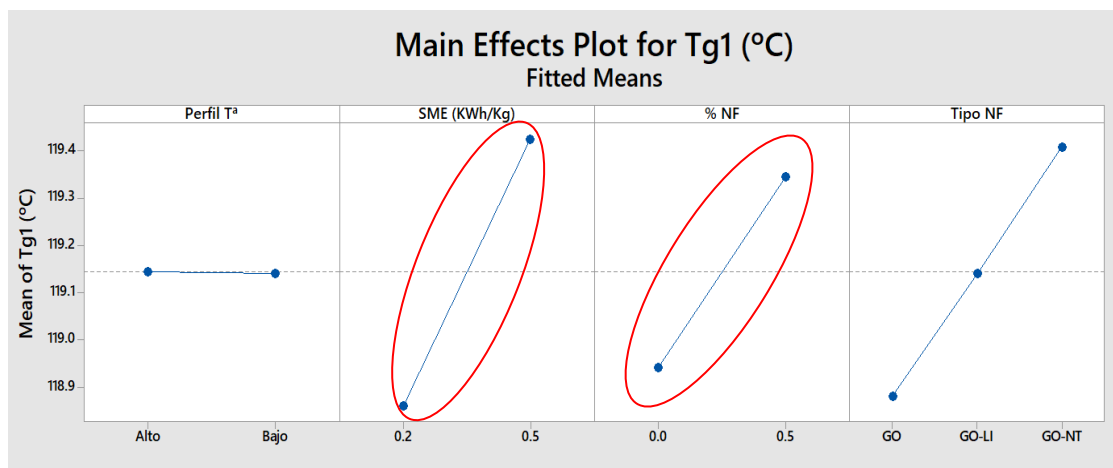


Figura 7.4. Gráficas de efectos principales para Tg1.

De acuerdo a los resultados del análisis de varianza realizado, son significativos para la temperatura de transición vítrea “Tg1” obtenida a partir del “onset” de la curva del módulo de almacenamiento a un nivel de confianza  $\geq$  al 95%, el factor “SME” (valor  $P=0,003$ ) y el factor “%NF” valor  $P=(0,024)$ .

De acuerdo con el análisis de varianza y con los gráficos de efectos principales (Figura 7.4), se observa que al aumentar los niveles de los factores SME y %NF, aumenta la temperatura de transición vítrea Tg1, debido a un ligero aumento de la restricción al movimiento de las cadenas poliméricas de PMMA, aunque dicho aumento es muy discreto (del orden de  $0,5^{\circ}\text{C}$ ), por lo que se puede considerar despreciable.

### 7.2.3. Módulo de pérdida (E'')

#### Factorial Regression: E'' (MPa) versus Perfil Tª, SME, % NF y Tipo NF

Factor Information		
Factor	Levels	Values
Perfil Tª	2	Alto, Bajo
SME (KWh/Kg)	2	0.2, 0.5
% NF	2	0.0, 0.5
Tipo NF	3	GO, GO-NT, GO-LI
1 réplica		

# Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	23	10014.7	435.42	1.16	0.362
Linear	5	1802.5	360.50	0.96	0.463
Perfil T <sup>a</sup>	1	149.8	149.78	0.40	0.534
SME (KWh/Kg)	1	22.2	22.15	0.06	0.810
% NF	1	3.0	3.00	0.01	0.930
Tipo NF	2	1627.6	813.79	2.16	0.137
2-Way Interactions	9	4101.4	455.71	1.21	0.334
Perfil T <sup>a</sup> *SME	1	1278.3	1278.35	3.40	0.078
Perfil T <sup>a</sup> *% NF	1	292.1	292.11	0.78	0.387
Perfil T <sup>a</sup> *Tipo NF	2	1099.0	549.51	1.46	0.252
SME*% NF	1	336.1	336.07	0.89	0.354
SME*Tipo NF	2	1059.3	529.66	1.41	0.264
% NF*Tipo NF	2	36.5	18.25	0.05	0.953
3-Way Interactions	7	3254.7	464.96	1.24	0.323
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF	1	125.1	125.10	0.33	0.570
Perfil T <sup>a</sup> *SME*Tipo NF	2	2148.8	1074.42	2.86	0.077
Perfil T <sup>a</sup> *% NF*Tipo NF	2	615.2	307.60	0.82	0.454
SME*% NF*Tipo NF	2	365.6	182.80	0.49	0.621
4-Way Interactions	2	856.1	428.06	1.14	0.337
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF*Tipo NF	2	856.1	428.06	1.14	0.337
Error	24	9031.9	376.33		
Total	47	19046.6			

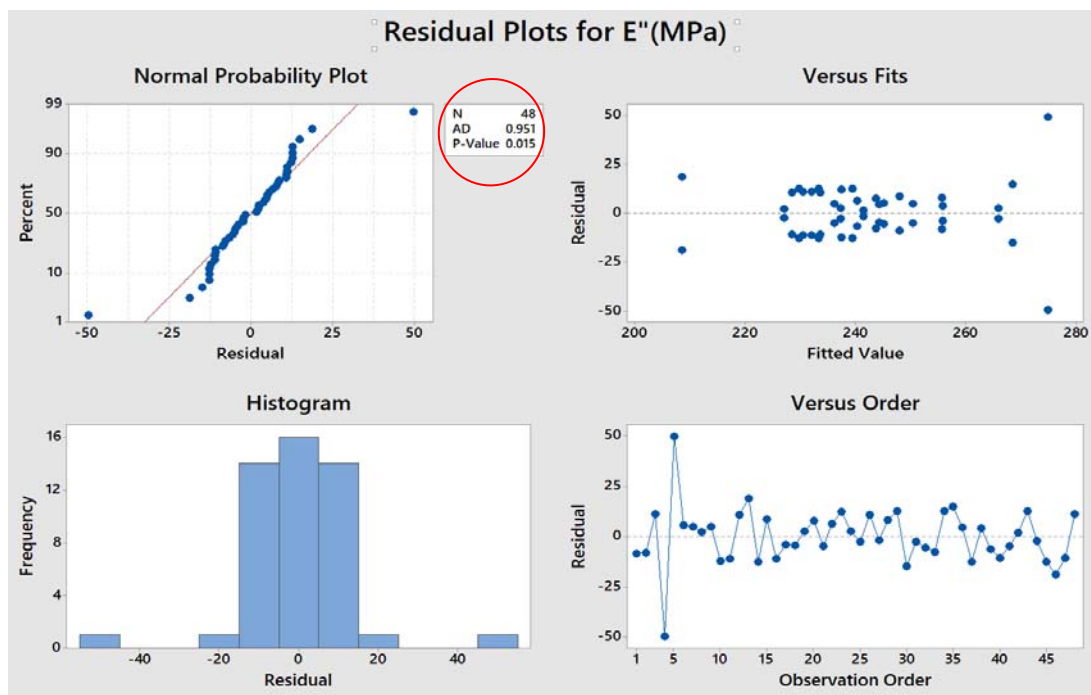


Figura 7.5. Gráficos de residuos del ANOVA para el módulo de pérdida ( $E''$ ).

El análisis de los gráficos de residuos (Figura 7.5) muestra que la condición de normalidad de los residuos a un nivel de confianza  $\geq 95\%$  no se cumple, pues el valor  $P=0,015$  del test de normalidad está por debajo de 0,05 por lo que en este caso no podemos hacer afirmaciones a un nivel de confianza  $\geq 95\%$  sobre la influencia de los factores considerados sobre el módulo de pérdida ( $E''$ ).

Sin perder de vista lo que se acaba de indicar, el ANOVA no muestra ningún factor de los considerados como estadísticamente significativo para el módulo de pérdida.

## 7.2.4. Temperatura de transición vítrea (Tg2)

### Factorial Regression: Tg2 (°C) a partir del módulo de pérdida versus Perfil T<sup>a</sup>, SME, % NF y Tipo NF

Factor Information		
Factor	Levels	Values
Perfil T <sup>a</sup>	2	Alto, Bajo
SME (KWh/Kg)	2	0.2, 0.5
% NF	2	0.0, 0.5
Tipo NF	3	GO, GO-NT, GO-LI
1 réplica		

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	23	19.9434	0.86710	1.01	0.485
Linear	5	10.8811	2.17621	2.55	0.055
Perfil T <sup>a</sup>	1	2.6557	2.65568	3.11	0.091
SME	1	2.6085	2.60849	3.05	0.093
% NF	1	0.8392	0.83918	0.98	0.332
Tipo NF	2	4.7777	2.38885	2.80	0.081
2-Way Interactions	9	5.3722	0.59691	0.70	0.704
Perfil T <sup>a</sup> *SME	1	1.1488	1.14877	1.34	0.258
Perfil T <sup>a</sup> *% NF	1	2.4433	2.44334	2.86	0.104
Perfil T <sup>a</sup> *Tipo NF	2	0.8105	0.40523	0.47	0.628
SME*% NF	1	0.0683	0.06828	0.08	0.780
SME*Tipo NF	2	0.3725	0.18623	0.22	0.806
% NF*Tipo NF	2	0.5289	0.26446	0.31	0.737
3-Way Interactions	7	2.7203	0.38862	0.45	0.857
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF	1	0.1381	0.13806	0.16	0.691
Perfil T <sup>a</sup> *SME*Tipo NF	2	1.1460	0.57299	0.67	0.521
Perfil T <sup>a</sup> *% NF*Tipo NF	2	0.1820	0.09101	0.11	0.899
SME*% NF*Tipo NF	2	1.2543	0.62713	0.73	0.491
4-Way Interactions	2	0.9698	0.48489	0.57	0.574
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF*Tipo NF	2	0.9698	0.48489	0.57	0.574
Error	24	20.5110	0.85463		
Total	47	40.4544			

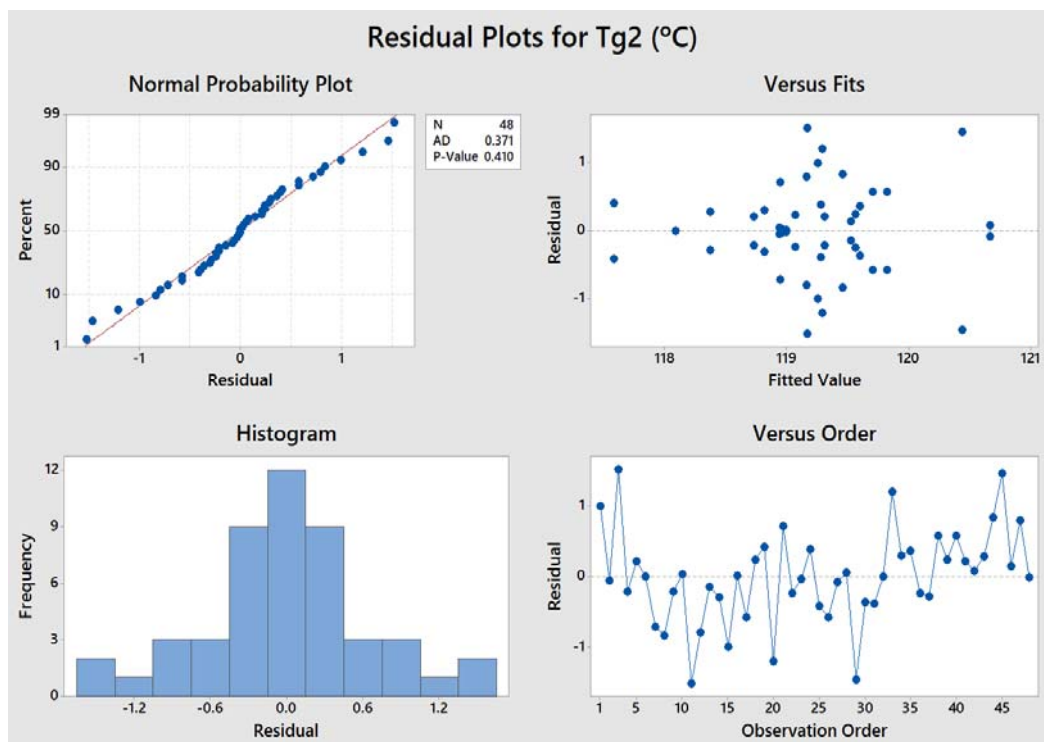


Figura 7.6. Gráficos de residuos del ANOVA para Tg2.

El análisis de los gráficos de residuos (Figura 7.6) muestra que se cumplen las hipótesis bajo las cuales el análisis de varianza para Tg2 es válido. Es decir, son residuos normales, independientes y homocedásticos.

De acuerdo a los resultados del análisis de varianza realizado, ninguno de los factores considerados es significativo a un nivel de confianza  $\geq$  al 95% para la temperatura de transición vítrea Tg2.

### 7.2.5. Tangente de pérdida ( $\tan \delta$ )

#### Factorial Regression: $\tan \delta$ versus Perfil T<sup>a</sup>, SME, % NF y Tipo NF

Factor Information		
Factor	Levels	Values
Perfil T <sup>a</sup>	2	Alto, Bajo
SME (KWh/Kg)	2	0.2, 0.5
% NF	2	0.0, 0.5
Tipo NF	3	GO, GO-NT, GO-LI
1 réplica		

# Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	23	0.038260	0.001663	1.94	0.057
Linear	5	0.013516	0.002703	3.15	0.025
<b>Perfil T<sup>a</sup></b>	<b>1</b>	<b>0.008520</b>	<b>0.008520</b>	<b>9.93</b>	<b>0.004</b>
SME	1	0.001524	0.001524	1.78	0.195
% NF	1	0.002350	0.002350	2.74	0.111
Tipo NF	2	0.001122	0.000561	0.65	0.529
2-Way Interactions	9	0.015335	0.001704	1.99	0.087
Perfil T <sup>a</sup> *SME	1	0.000741	0.000741	0.86	0.362
Perfil T <sup>a</sup> *% NF	1	0.000686	0.000686	0.80	0.380
<b>Perfil T<sup>a</sup>*Tipo NF</b>	<b>2</b>	<b>0.010699</b>	<b>0.005349</b>	<b>6.23</b>	<b>0.007</b>
SME*% NF	1	0.000484	0.000484	0.56	0.460
SME*Tipo NF	2	0.000841	0.000421	0.49	0.619
% NF*Tipo NF	2	0.001884	0.000942	1.10	0.350
3-Way Interactions	7	0.007878	0.001125	1.31	0.288
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF	1	0.000924	0.000924	1.08	0.310
Perfil T <sup>a</sup> *SME*Tipo NF	2	0.003155	0.001577	1.84	0.181
Perfil T <sup>a</sup> *% NF*Tipo NF	2	0.003081	0.001540	1.79	0.188
SME*% NF*Tipo NF	2	0.000719	0.000359	0.42	0.663
4-Way Interactions	2	0.001531	0.000766	0.89	0.423
Perfil T <sup>a</sup> *SME*% NF*Tipo NF	2	0.001531	0.000766	0.89	0.423
Error	24	0.020597	0.000858		
Total	47	0.058857			

El análisis de los gráficos de residuos (Figura 7.7) muestra que la condición de normalidad de los residuos a un nivel de confianza  $\geq 95\%$  no se cumple, pues el valor  $P=0,007$  del test de normalidad está por debajo de 0,05 por lo que en este caso no podemos hacer afirmaciones a un nivel de confianza  $\geq 95\%$  sobre la influencia de los factores considerados sobre la tangente de pérdida “tan  $\delta$ ”.

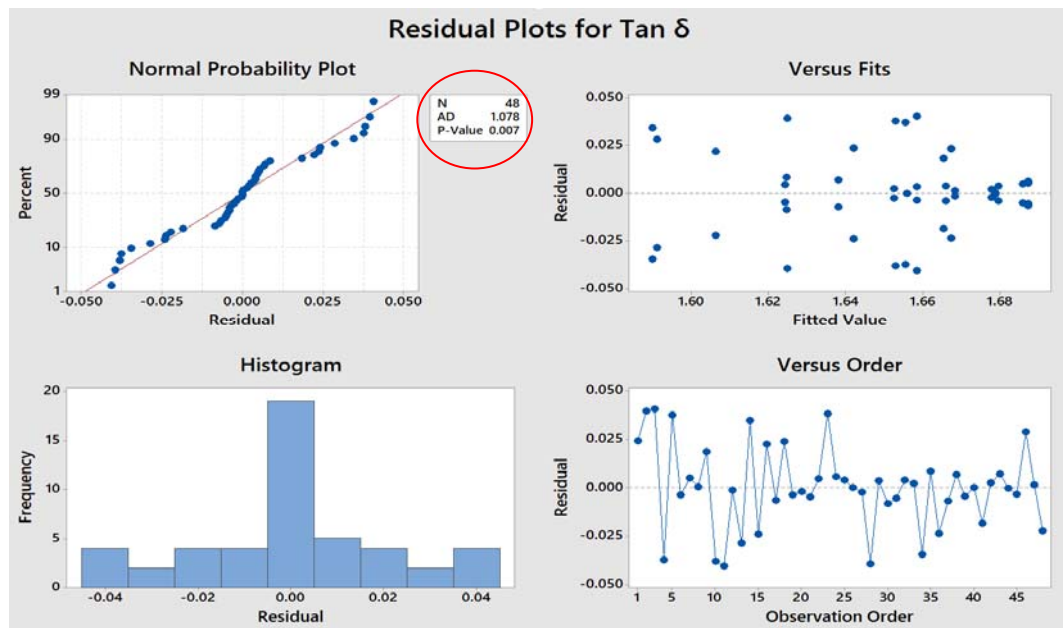


Figura 7.7. Gráficos de residuos del ANOVA para la tangente de pérdida (tan  $\delta$ ).

Sin perder de vista lo que se acaba de indicar, el ANOVA mostrado indica que son significativos a un nivel de confianza  $\geq 95\%$  el factor perfil de T<sup>a</sup> ( $P=0,004$ ) y la interacción de segundo orden “Perfil de T<sup>a</sup>\*Tipo de NF” ( $P=0,007$ ). Como ocurría en el caso de módulo de almacenamiento (E), cuando en el análisis de varianza se muestran significativos factores e interacciones que a su vez forman parte de interacciones de orden

superior que también son significativas para el nivel de confianza considerado, solo se consideran como significativas las interacciones de mayor orden en las que aparecen dichos factores o interacciones de orden inferior, pues el efecto de estos últimos al interactuar con otros factores, ya no dependen de los valores de ellos solos sino también de valores que toman los otros factores con los que interactúan.

Por lo anterior, se consideraría significativa a un nivel de confianza  $\geq 95\%$  para la tangente de pérdida “ $\tan \delta$ ” la interacción de segundo orden “Perfil de  $T^a$ \*Tipo de NF” (valor  $P=0,007$ ) (Figura 7.8). Como la tangente de pérdida es el resultado del cociente entre el módulo de pérdida ( $E''$ ) y el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), su variación con los factores considerados es consecuencia de la variación de los elementos que constituyen dicho cociente. En este caso, sólo aparece como estadísticamente significativa la interacción “Perfil de  $T^a$ \*Tipo de NF” (valor  $P=0,007$ ).

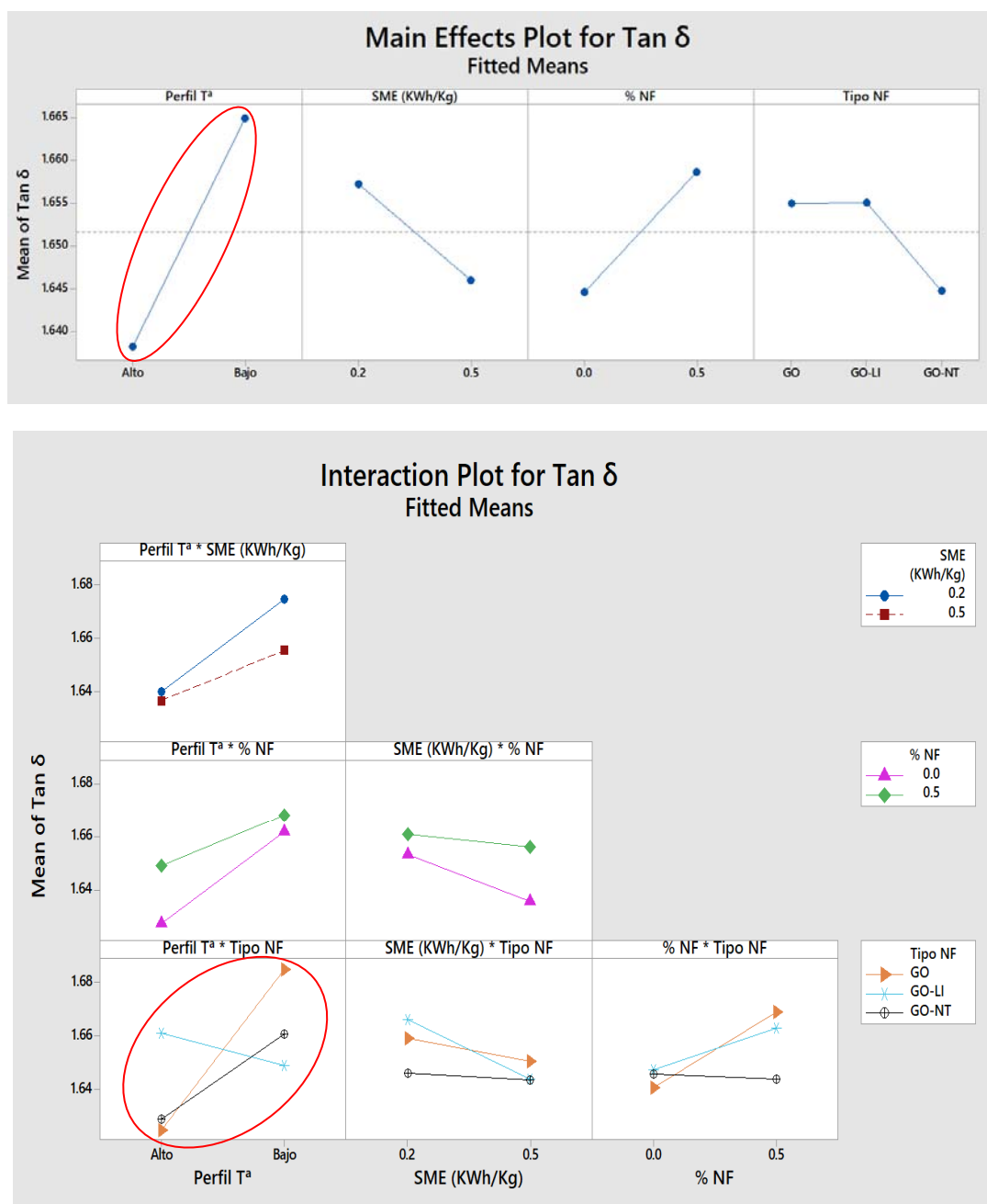


Figura 7.8. Gráficas de efectos principales para la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ).



Tras el análisis estadístico realizado se puede afirmar que todos los factores considerados en el experimento influyen en las propiedades dinámico-mecánicas del PMMA aunque de forma ligera y a través de una interacción compleja en la que participan todos ellos.

La propiedad dinámico-mecánica más sensible, en la que se detecta dicha influencia es el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) pues es donde aparecen más factores e interacciones estadísticamente significativos y la variación, aunque también ligera, es mayor (unos 120 MPa).

A partir de los resultados del estudio realizado, los factores y sus valores recomendados para mejorar el módulo de almacenamiento de los nanocomposites de PMMA preparados serían utilizar un perfil de temperaturas bajo con la nanofase pura de GO y a partir de estos, mediante un diseño de experimentos del tipo RSD (*Response Surface Design*) se podrían optimizar dichas características variando los valores de SME y el porcentaje de GO.